

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS
ELETROLUMINESCENTES PRODUZIDOS COM COMPÓSITOS

Flávio Henrique Feres

Prof. Dr. Giovanni Gozzi

Rio Claro (SP)

2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JULIO DE MESQUITA FILHO”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

Flávio Henrique Feres

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências
e Ciências Exatas - Câmpus de Rio
Claro, da Universidade Estadual Paulista
Júlio de Mesquita Filho, para obtenção
do grau de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Giovani Gozzi

Rio Claro (SP)

2017

Flávio Henrique Feres

Fabricação e Caracterização de Dispositivos
Eletroluminescentes Produzidos com Compósitos

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências
e Ciências Exatas - Câmpus de Rio
Claro, da Universidade Estadual
Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi (orientador)
Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos
Prof. Dr. Makoto Yoshida

Rio Claro, 28 de Novembro de 2017.

Assinatura do aluno

assinatura do orientador

Rio Claro (SP)

2017

547.87 Feres, Flávio Henrique
F349f Fabricação e caracterização de dispositivos
eletroluminescentes produzidos com compósitos / Flávio
Henrique Feres. - Rio Claro, 2017
46 f. : il., figs., gráfs., forms., tabs., fots.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas

Orientador: Giovani Gozzi

1. Polímeros. 2. Dispositivos eletroluminescentes. 3.
PEDOT:PSS. 4. Silicato de zinco dopado com manganês. 5.
GPTMS. 6. Emissão de Luz. I. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Júlio e Maria, aos meus tios, meus avôs e minhas avós, a minhas queridas primas, a minha amada namorada e meus queridos amigos que fizeram parte desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer as pessoas que mais amo, meus pais, Júlio e Tata, por me darem todo o apoio, carinho e amor nos momentos em que sempre precisei. Desde que idealizei ingressar no curso de física, me apoiaram, me cobrando e me auxiliando para que eu pudesse dar o melhor de mim, sempre. Gostaria de agradecer a meu tio Walter, tio Nelson, tio Miro, meu avô Ant3nio e minha av3 Janete, que n3o est3o mais entre n3s, por todo amor que me deram quando eu era criana, e jamais me esquecerei disso. Al3m disso, gostaria de agradecer tamb3m a todos os meus familiares que me apoiaram ao longo desta jornada. Um sincero agradecimento a minha namorada, Cle, que est3 comigo desde o inicio de minha gradua3o, por toda sua paci3ncia e compreens3o nas horas que te abandonei para terminar trabalhos e estudar para as exaustivas provas que enfrentei ao longo dessa gradua3o, muito obrigado mesmo, por me apoiar e me dar o devido conforto nas piores horas, e, al3m disso, estar comigo tamb3m nas melhores horas.

Meus sinceros agradecimentos aos meus amigos de rep3blica, Luiz3o, L3o, Monge, Mayara, Cueca, Carlinhos, Maur3o, Atirador, Aang, Golimar e Forfo, pelos momentos inesquec3veis, pelos churrascos nos momentos mais improv3veis, pelas brigas e principalmente as risadas. Levarei todas essas hist3rias por toda a minha vida, voc3s s3o como uma segunda fam3lia para mim. Aos meus amigos de gradua3o Selva, Embratel, Esmola, Tesouro e Poca que ainda est3o por perto, e gostaria de agradecer tamb3m aqueles que j3 n3o est3o mais no curso, por3m foram grandes amigos enquanto estavam: Calanga, Pedroni, Bomba, Batatinha e Pagode.

Aos meus amigos de laborat3rio, Obama, Denis, Danilo, Lucas Mois3s, o t3cnico Andr3, Bruno, Renan, Kayo, Guilherme e Luiza, por fazerem parte do dia a dia e do andamento desse presente trabalho e por proporcionarem um maravilhoso ambiente de trabalho. A meu orientador Giovani, que mostrou ser mais que um professor e orientador, mas tamb3m um grande gestor de pessoas, tornando o laborat3rio um ambiente extremamente favor3vel para o trabalho. E realmente, dava vontade de trabalhar l3. Al3m disso, tornou-se um grande amigo, e me auxiliou de maneira excepcional para a conclus3o desse trabalho, muito obrigado.

A todos os professores do departamento de F3sica de Rio Claro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS	II
RESUMO.....	III
ABSTRACT	IV
1 INTRODUÇÃO AOS DISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES (EL)	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1 Transporte e Injeção de Cargas em Dispositivos ELs.....	3
2.2 Processo SOL-GEL	5
2.3 Transportes de Cargas em Materiais Desordenados	6
2.4 Emissões de Campo e Correntes de Tunelamento em Contatos Metal/Isolante	10
3 MATERIAIS UTILIZADOS	15
3.1 PEDOT:PSS	15
3.2 GPTMS	16
3.3 MATERIAL LUMINESCENTE: Zn₂SiO₄:Mn	16
4 MÉTODOS.....	18
4.1 Método de Preparação de Compósitos	18
4.2 Métodos de Fabricação dos Dispositivos ELs	19
4.3 Caracterizações Elétricas dos Dispositivos	20
4.3.1 Caracterização em Temperatura Ambiente.....	20
4.3.2 Caracterização com Temperatura Controlada	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5.1 Caracterizações de Dispositivos Produzidos com Compósitos Contendo	
Diversas Concentrações dos Componentes	22
5.2 Caracterização em Função da Espessura da Camada Ativa.....	25
5.3 Caracterizações em Função da Temperatura.....	29
5.4 Modelagem Matemática.....	32
5.4.1 Dedução do Modelo	32
5.4.2 Simulações Numéricas.....	37
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	40
7 REFERÊNCIAS	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada ao dispositivo desenvolvido através de compósitos por Chinaglia et al [21].....	4
Figura 2- (a)Curvas das componentes real (●) e imaginária (■) da condutividade elétrica de uma blenda de POMA/P(VDF-TrFE) em função da frequência do sinal alternado de excitação[23]; (b)Curva da resistividade elétrica imaginaria versus resistividade elétrica real obtida de um compósito composto por POMA/P(VDF-TrFE)/SZF [23].....	5
Figura 3- Configuração de estados localizados em um material desordenado. [31,30]...	7
Figura 4- Gráfico $T_0^{1/4}$ vs $(C_{PEDOT:PSS})^{-1/4}$ [23]	9
Figura 5- Condutividade elétrica em função da concentração de PEDOT:PSS [23]	10
Figura 6- Diagrama esquemático de níveis de energia num contato metal e isolante....	12
Figura 7- Estrutura química do PEDOT:PSS	16
Figura 8- Estrutura química do GPTMS	16
Figura 9- Estrutura molecular do silicato de zinco dopado com manganês $Zn_2SiO_4:Mn$	17
Figura 10- Diagrama de energia dos estados excitados do orbital 3d do manganês	18
Figura 11- Arquitetura final do dispositivo	20
Figura 12- Aparato experimental para caracterização elétrica (a) Câmara de vácuo (b)Keithley, modelo 2410 (c)Keithley, modelo 6717; Contatos conectados aos eletrodos de ouro e ITO do dispositivo EL	21
Figura 13- Criostato Janis utilizado para experimentos e caracterizações em função da temperatura	22
Figura 14- Curvas $I \times V$ e $L \times V$ dos dispositivos nas proporções: (a) (9,8/0,2/90); (b) (9,5/0,5/90). (c) Tensões de operação dos dispositivos ELs funcionais em função das concentrações de PEDOT:PSS utilizadas. (d) Eficácia dos dispositivos em função das condutâncias da camada ativa.....	24
Figura 15- Curvas de caracterização elétrica e luminosa de dispositivos com diferentes espessuras da camada ativa: (a)90 μ m; (b)140 μ m;(c)260 μ m;(d)110 μ m.....	27
Figura 16- Eficácia luminosa dos dispositivos produzidos com os compósitos (9,8/0,2/90) e (9,5/0,5/90) e diversas espessuras da camada ativa em função da condutância dos dispositivos.	28

Figura 17- Curvas (a) $I \times V$, (b) $L \times V$ e (c) $\eta \times V$ obtidas em diversas condições de temperatura; (d) Curva $\eta \times T$ em diversas condições de tensão aplicada.....	29
Figura 18- (a)Curvas de corrente elétrica em função da temperatura em várias faixas de tensão aplicada ao dispositivo, linearizadas conforme o modelo 3D-VRH; (b) Temperatura de hopping em função da tensão de excitação do dispositivo.....	31
Figura 19- Tensões de operação do dispositivo em função da temperatura.....	32
Figura 20- Possíveis arranjos de canais não percolados da camada ativa formados após decantação	33
Figura 21- Simulação numérica representando os comportamentos das curvas $I \times V$ e $L \times V$	38
Figura 22- Ajuste teórico em um dispositivo produzido com proporção (9,8/0,2/90) (a) curva $I \times V$ (b) curva $L \times V$ (c) curva $\eta \times V$	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Proporções em massa entre os materiais que compõe os diferentes compósitos eletroluminescentes produzidos.....	23
Tabela 2- Espessuras das camadas ativas dos dispositivos ELs produzidos	25
Tabela 3- Valores de tensões de operação e campo elétrico médio de operação dos dispositivos produzidos com camada ativa com diversas espessuras.....	28
Tabela 4- Parâmetros utilizados para simulação	38
Tabela 5- Parâmetros utilizados para integração.....	39

RESUMO

Materiais eletrônicos solúveis vêm sendo estudados com intensidade nos últimos anos. O processamento rápido em solução, combinado com certas propriedades eletrônicas específicas os tornam grandes candidatos para produção de dispositivos eletrônicos de baixo custo. Adicionalmente, compósitos contendo uma blenda polimérica orgânica condutora e um material inorgânico eletroluminescente que podem ser processados por rota líquida, foram utilizados para a produção de um material ativo em um dispositivo eletroluminescente. Recentemente, foi proposto um novo compósito emissor de luz, que se torna insolúvel após processamento por rota líquida, esse compósito é composto por um polímero condutor (PEDOT:PSS), um material ORMOSIL (GPTMS) e o pó inorgânico emissor de luz silicato de zinco dopado com Manganês ($Zn_2SiO_4:Mn$). No presente estudo, as propriedades dos dispositivos emissores de luz obtidos com tal compósito contendo diferentes frações em massa de PEDOT:PSS, GPTMS e $Zn_2SiO_4:Mn$ foram avaliadas. Os diferentes compósitos emissores de luz propostos foram depositados via *drop-casting* sobre um substrato de vidro contendo eletrodos de ITO, sobre o compósito foram depositados eletrodos de ouro via evaporação térmica. O dispositivo produzido com compósito (9.5/0.5/90 %-wt) apresentou o melhor desempenho com tensão de operação de 33 V e 2.10^3 cd/m² (a 300 V) e eficácia luminosa de 24 cd/A. Adicionalmente, foram produzidos dispositivos com diferentes espessuras de camada ativa. A faixa ótima de espessura foi determinada entre 100 μm e 150 μm, onde a luminância dos dispositivos alcançaram uma magnitude de 10^3 cd/m² a 300 V. Além disso, foi verificado que a tensão de operação dos dispositivos é proporcional à espessura da camada ativa, indicando que a eletroluminescência dos dispositivos é ocasionada por um mecanismo de efeito de campo, onde o campo elétrico de operação foi determinado da ordem de kV/cm. Finalmente, foi realizado um estudo das propriedades eletro-ópticas dos dispositivos em função da temperatura. Foi verificado que a eficácia luminosa dos dispositivos possui fraca dependência da temperatura, bem como a corrente elétrica que flui no dispositivo. Com base nos resultados experimentais foi proposto um modelo fenomenológico para descrever as propriedades eletro-ópticas dos dispositivos estudados.

ABSTRACT

Soluble electronic materials have been intensively investigated in the past few years. Their solution processability, combined with specific electronic properties have made them candidates for large areas and low cost electronic devices. Additionally, composites comprising an organic polymeric conductive blend and an inorganic electroluminescent material, which can be processed by liquid route, have been employed as active material in light-emitting devices. Recently, was proposed a new light-emitting composite, which becomes non-soluble after processing by liquid route, comprising the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS), the ORMOSIL material 3-glicidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and the inorganic light-emitting powder of Mn-doped zinc silicate ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$). In the present study, the electro optical properties of light-emitting devices produced with composites comprising different weight fractions of PEDOT:PSS, GPTMS and $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ were evaluated. The different light-emitting composites were coated over glass substrates containing ITO electrodes by drop-casting method and gold top electrodes were produced by thermal evaporation. The device produced with the composite (9.5/0.5/90 %-wt) showed the best performance with turn-on voltages 33 V and $2 \cdot 10^3 \text{cd/m}^2$ (at 300 V) with luminous efficacy of 24 cd/A. Additionally, were produced and characterized devices with different active layer thickness. Devices produced with active layer thickness on the range 100 μm to 150 μm , exhibited the best performance, with luminance of 10^3cd/m^2 at 300 V. The devices turn-on voltage have been obtained as proportional to the active layer thickness, indicating that the electroluminescence in the light-emitting devices occurs by a field effect mechanism turned on at electric fields with magnitudes of kV/cm order. Finally, the dependence of the electro optical properties of the devices on the temperatures was evaluated. The devices luminous efficacy was obtained as weakly dependent on the temperature, as well as the electrical current on the device. Considering the experimental results, a phenomenological model was proposed to describe the electrical and electroluminescent properties of the studied device.

1 INTRODUÇÃO AOS DISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES (EL)

A eletroluminescência em alguns materiais inorgânicos, ocasionados pela aplicação de intensos campos elétricos, de corrente alternada, aos mesmos foi descoberta por Destriau em 1936 [1], [2]. Neste experimento foi verificada emissão de luz em dispositivos produzidos com ZnS (Sulfeto de Zinco), pó inorgânico, totalmente disperso em uma solução de óleo de mamona. Entre 1950 e 1960, foram realizados vários estudos visando o aumento de desempenho desses novos dispositivos eletroluminescentes (EL). Todavia os resultados encontrados até então eram insatisfatórios, pois os dispositivos apresentavam baixa luminescência e durabilidade.

Em 1974, Inoguchi *et al* publicou um trabalho no qual foi desenvolvido um dispositivo eletroluminescente onde sua camada ativa era composta por ZnS:Mn²⁺ (Sulfeto de Zinco dopado com Manganês), e possuía arquitetura sanduíche, onde a camada ativa era envolvida entre duas camadas isolantes. Este dispositivo ficou conhecido como ACTFEL (*Alternated Current Thin Film Electroluminescent Devices*), agora apresentando um bom tempo de vida útil e boa luminescência.

Em 1977, foi demonstrado que polímeros de cadeias conjugadas, ou seja, quando há alternância entre ligações simples e duplas entre os carbonos da cadeia principal, possuem estrutura unidimensional de um semicondutor. [3], [4], [5]. Comparados aos materiais semicondutores inorgânicos, os orgânicos poliméricos apresentam mobilidade de portadores de cargas inferior devido à estrutura desordenada destes materiais [6], [7]. Em contrapartida, a fraca interação intermolecular, que resulta em materiais desordenados, possibilita a dissolução destes materiais. Assim, o processamento semicondutores poliméricos pode ser feito por técnicas de impressão gráfica [8], [9], [10], que são técnicas de baixo custo de implantação e compatíveis com a produção em larga escala. A possibilidade de processar componentes e circuitos eletrônicos com técnicas de impressão gráfica apresentam-se como uma vantagem tecnológica, o que vem impulsionando diversos trabalhos acadêmicos na área de eletrônica orgânica e impressa [11].

Em 1988 surge o primeiro diodo polimérico emissor de luz (PLED), uma grande inovação na área de dispositivos eletroluminescentes (ELs), sendo fabricados nos laboratórios da Universidade de Cambridge-UK. Os dispositivos foram formados através hetero-junções entre um filme fino de polímero semicondutor e dois eletrodos. [12]

Embora os PLEDs apresentem características particulares dos materiais desordenados [13], estes operam de forma análoga a diodo do tipo Schottky [14], [15], [16]. Assim a injeção de portadores de cargas, e conseqüentemente a eletroluminescência, dependem da aplicação de um elevado campo elétrico (superior a 10^5 V/cm [17]) e do “casamento” dos níveis de Fermi dos eletrodos com os limites energéticos das bandas de energia (orbitais moleculares) do material semiconductor polimérico. Como consequência, dois problemas tecnológicos são enfrentados. Os dispositivos devem ser construídos com filme do material ativo com espessura nanométrica bem controlada a fim de obter-se um campo elétrico uniforme e intenso o suficiente para que o PLED opere com uma baixa tensão. Além disso, o catodo do diodo deve ser produzido necessariamente com um material com reduzida função trabalho (aproximadamente 2,0 eV), como o cálcio e magnésio [18]. Nesse caso, o material empregado como catodo é altamente oxidável, de forma que o processamento desta camada deve ser feito em ambiente inerte e o encapsulamento do dispositivo se torna indispensável.

Contudo, para que os PLEDs sejam competitivos em relação às atuais tecnologias de dispositivos ELs comerciais, têm sido empregadas camadas intermediárias [19], [20] entre os eletrodos e a camada ativa. Esta estratégia acarreta em um maior desempenho, em contrapartida de um aumento das etapas de processamento. Assim, o desenvolvimento de dispositivos ELs de filme fino, flexíveis e produzidos por técnicas de impressão gráfica, compatíveis com produção de baixo custo ainda é um desafio científico e tecnológico. Neste segmento, busca-se o desenvolvimento de dispositivos com baixa exigência no controle de espessura, produzidos com poucas camadas e que operem sem a necessidade de catodos com baixa função trabalho.

Em 2007, foi produzido o primeiro dispositivo EL contendo os polímeros poli (ometoxianilina) (POMA) e poli (fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno) P(VDF-TrFE) e o pó inorgânico silicato de zinco dopado com manganês, $Zn_2SiO_4:Mn$, (SZF) como material ativo. Tal estrutura combina a solubilidade dos materiais poliméricos com a boa eletroluminescência dos materiais inorgânicos amplamente empregados nos dispositivos ACTFEL. Para fabricação do dispositivo, foi feita uma solução de camada ativa, e a mesma foi depositada sobre um substrato de vidro que continha uma camada de oxido de estanho e índio (ITO). Finalmente, sobre a camada ativa do dispositivo foram depositados eletrodos de alumínio, Al[21]. Neste caso dois problemas apresentados pelos PLEDs foram contornados: os dispositivos produzidos com

compósitos não precisam ser produzidos com filmes ultrafinos e tão pouco empregando eletrodos de baixa função trabalho. Desde então, as propriedades elétricas destes compósitos, assim como, a injeção de cargas através dos contatos formados entre o material ativo e os eletrodos [22] vêm sendo estudados. Contudo, os mecanismos de eletroluminescência nesta classe de dispositivos ainda encontram-se pouco explorados do ponto de vista científico. O presente trabalho utiliza como base o dispositivo eletroluminescente produzido em 2015 [23], onde foi utilizado como compósito um material bifásico formado pelo polímero condutor PEDOT:PSS e o alcóxido GPTMS e como material luminescente, foi empregado o silicato de zinco dopado com manganês, $Zn_2SiO_4:Mn$. O principal objetivo da pesquisa aqui apresentada é o estudo da influência das composições, espessura da camada ativa e temperatura nas propriedades eletro-ópticas dos dispositivos, e com isso, estudar os mecanismos de eletroluminescência nos compósitos de PEDOT:PSS/GPTMS/ $Zn_2SiO_4:Mn$, além de determinar as composições que otimizam as propriedades dos dispositivos. Por fim foi proposto um modelo matemático que descreve os processos de eletroluminescência no dispositivo como oriundos do transporte de portadores de cargas na matriz condutora até as imediações das partículas EL inorgânicas, onde os portadores são injetados por tunelamento Fowler-Nordheim. Após a injeção, os portadores energéticos excitam os elétrons do centro ativo do material eletroluminescente, promovendo a emissão de luz.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Transporte e Injeção de Cargas em Dispositivos ELs

O primeiro dispositivo EL produzido com compósitos eletroluminescentes, feito por Chinaglia *et al* [21], apresentou luminância de 100 cd/m^2 para tensão de 100 V, como verifica-se na Figura 1. Este dispositivo apresentou tensão de operação de 25 V no regime de polarização direta (ITO polarizado positivamente) e de 40 V no regime de polarização reversa (ITO polarizado negativamente).

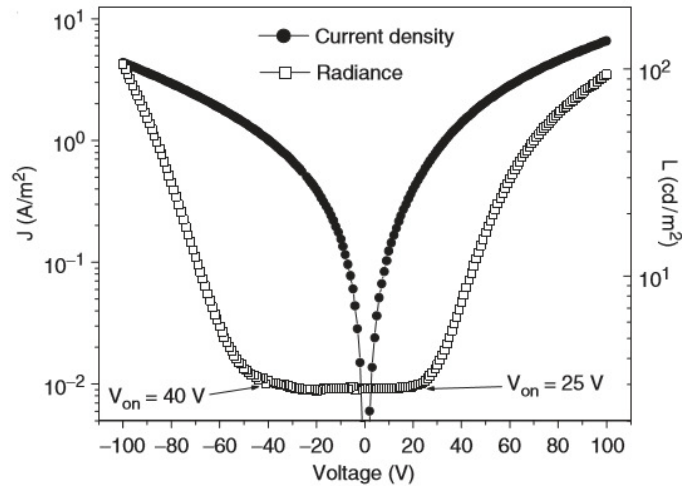
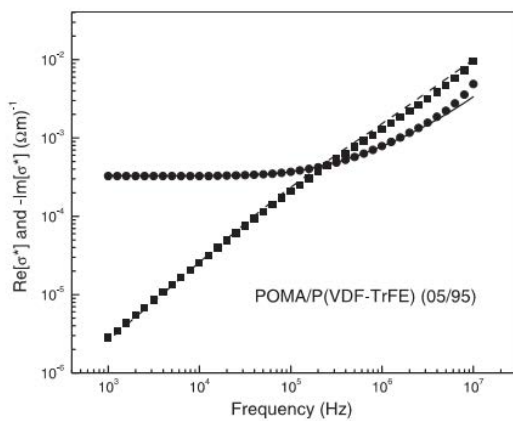


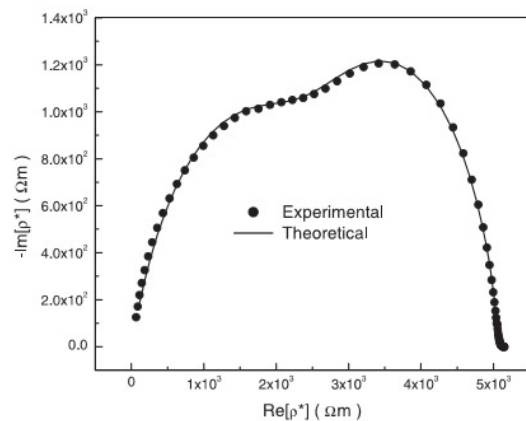
Figura 1-Curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada ao dispositivo desenvolvido através de compósitos por Chinaglia et al [21]

Os mecanismos de transporte e injeção de cargas através das interfaces entre eletrodos e camada de compósito nesses dispositivos ELs foram estudados através da técnica de espectroscopia de impedância. Para o estudo dos mecanismos de transporte de cargas no compósito EL foram caracterizadas amostras de blendas de POMA/P(VDF-TrFE) e do compósito POMA/P(VDF-TrFE) /Zn₂SiO₄:Mn produzidas com diversas proporções entre os materiais. [24]

Nesse estudo, foram utilizados eletrodos de ouro, depositados sobre as duas faces dos filmes obtidos com os compósitos, no propósito de obter eletrodos ôhmicos. Desconsiderando a influência dos processos de injeção de carga nas interfaces dos eletrodos, os resultados obtidos foram analisados seguindo os modelos microscópicos de transporte de cargas em materiais desordenados, modelo de *Dyre* [25] e sua generalização proposta por *Lepienski et al* [26].



(a)



(b)

Figura 2-(a)Curvas das componentes real (●) e imaginária (■) da condutividade elétrica de uma blenda de POMA/P(VDF-TrFE) em função da frequência do sinal alternado de excitação[23]; (b)Curva da resistividade elétrica imaginaria versus resistividade elétrica real obtida de um compósito composto por POMA/P(VDF-TrFE)/SZF [23].

A Figura 2(a) apresenta as componentes reais e imaginárias da condutividade elétrica das blendas poliméricas POMA/P(VDF-TrFE) no regime a.c, donde os pontos experimentais foram satisfatoriamente ajustados pelos modelos de *Lepienski et al*[26], demonstrando a existência de apenas um mecanismo de transporte de carga no material. A Figura 2 (b) apresenta o diagrama de Argand obtido através da espectroscopia para um compósito contendo 60% de SZF e 40% da blenda polimérica. O gráfico apresenta curvas da componente imaginaria versus a componente real da resistividade elétrica do material, verificando duas semicircunferências sobrepostas, situação característica da ocorrência de dois mecanismos de transportes de cargas no compósito. Para explica-los, foi assumida a existência de uma componente de transporte de cargas presente na matriz polimérica e outra associada ao transporte de carga na interface entre a matriz e o silicato eletroluminescente.

Em 2011 foi realizado um estudo sobre os mecanismos de injeção de carga em dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos[24]. Nesse estudo foram utilizados vários eletrodos metálicos como alumínio (Al), cobre (Cu) e ouro (Au) como eletrodos traseiros de dispositivos produzidos com eletrodos transparentes de ITO. Assim, verificou-se que os eletrodos de ouro e ITO formam contatos ôhmicos, pois possuem funções trabalho próximos aos níveis de energia dos orbitais HOMO do polímero POMA. Nos dispositivos produzidos com os outros eletrodos metálicos, houve a formação de barreiras de potenciais nas interfaces dos eletrodos com a camada ativa do dispositivo. Portanto, este estudo demonstra que para o aumento de desempenho nestes tipos de dispositivos, eletrodos de ouro são mais recomendados.

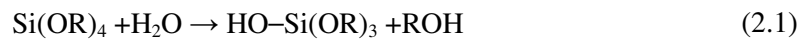
2.2 Processo SOL-GEL

Em 1844 iniciou-se o estudo do processo sol-gel, onde Ebelmen preparou o primeiro alcóxido metálico, contendo SiCl_4 e álcool [27]. Ebelmen verificou que o produto formado ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), sob condições ácidas, reagia com o ar atmosférico

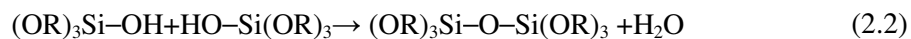
através de reações de hidrólise, formando um gel vítreo. Em 1864, o químico escocês Graham [28] mostrou que solventes orgânicos poderiam substituir a água presentes nos géis produzidos, indicando que géis poderiam ser constituídos de redes sólidas de porosidade contínua. Somente após 1930 o processo sol-gel começou a ser desenvolvido em escala industrial.

Um *sol* (*solids on liquids*) é caracterizado por ser uma suspensão coloidal de nano partículas sólidas em um líquido. Após algumas reações de hidrólise e condensação, o sol torna-se um *gel* vítreo, caracterizando o a transição *sol-gel*. De maneira simples, a síntese do processo *sol-gel* pode ser representada utilizando três reações. [29]

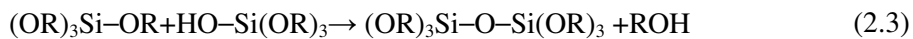
Reação de Hidrólise:



Reação de condensação aquosa:



Reação de condensação alcoólica:



Onde R é um radical Alquil e ROH um álcool.

2.3 Transportes de Cargas em Materiais Desordenados

O modelo utilizado para descrever o transporte de cargas em materiais desordenados, como a matriz polimérica utilizada no presente projeto, é chamado de *variable range hopping* (VRH), que foi proposto por Mott em 1960 [30]. O mecanismo de transporte provém do tunelamento assistido por fônons desenvolvido em 1960 por Abrahams e Miller [31], onde o portador de cargas “salta” para os estados vizinhos.

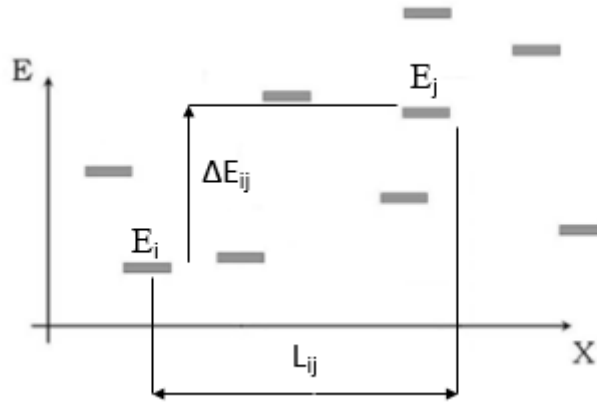


Figura 3-Configuração de estados localizados em um material desordenado. [31,30]

A probabilidade de um portador de carga saltar de um estado de energia E_i para um estado vizinho com energia E_j (como ilustrado na figura 19) é proporcional à probabilidade de tunelamento e à probabilidade de ativação térmica [32], como representado na equação (2.4). [23]

$$P_{ij} \propto \exp\left(-\frac{2L_{ij}}{\xi} - \frac{\Delta E_{ij}}{K_B T}\right) \quad (2.4)$$

Onde L_{ij} é a distância entre os níveis de energia vizinhos, ξ é o comprimento de localização da função de onda associada ao portador de carga ΔE_{ij} é a diferença de energia entre os níveis. Logo a condutividade do material desordenado pode ser definida como uma constante (σ_0), que representa a máxima condutividade do material (quando a probabilidade de salto é 1), multiplicada pela probabilidade de salto entre os níveis de energia. Define-se então a condutividade elétrica do material como na equação (2.5).

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{2L_{ij}}{\xi} - \frac{\Delta E_{ij}}{K_B T}\right) \quad (2.5)$$

Todavia a probabilidade de salto depende tanto diferença de energias, como da distância entre os sítios de salto. Então, a probabilidade de salto trata de um balanço entre a probabilidade de tunelamento e excitação termiônica. O modelo VRH considera um arranjo aleatório de distância entre os sítios de salto, bem como de diferenças de

energia entre estes sítios, como esquematizado na Figura 3. Este modelo considera também que o salto ocorrerá para o sítio que maximiza a probabilidade de salto. Como resultado final deste modelo, a condutividade de um material desordenado pode ser representada matematicamente pela equação (2.6).

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{(D^{1+D} + 1)2^D}{D^D \xi^D \gamma N(E_f) K_B T} \right)^{\frac{1}{D+1}} \right] \quad (2.6)$$

Onde D representa a dimensionalidade do sistema, podendo assumir valores como 1, 2 e 3 (uni, bi ou tridimensional respectivamente) e $N(E_f)$ é a densidades de estados localizados com energias próximas ao nível de Fermi do material desordenado. A partir da equação (2.6), define-se o parâmetro temperatura de *hopping* como $T_0 = \left[\frac{(D^{1+D} + 1)2^D}{D^D \xi^D \gamma N(E_f) K_B} \right]$. Portanto a equação (2.6) pode ser reescrita simplificada como apresentado na equação (2.7).

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{D+1}} \right] \quad (2.7)$$

Com base na equação (2.7) é possível determinar a corrente que flui em um material como uma função da temperatura. No presente estudo foi empregado o fator $D = 3$, que consiste na consideração de que o transporte de cargas ocorre em um sistema tridimensional. Neste caso, a equação (2.8) pode ser empregada para representar a dependência da corrente elétrica que flui no material com a temperatura.

$$I = I_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (2.8)$$

Em 2015 foi realizado um estudo utilizando o modelo 3D-VRH, a fim de descrever a dependência da condutividade elétrica em uma matiz composta por PEDOT:PSS e GPTMS, em função das concentrações e temperatura. O estudo concluiu que para filmes com concentração de PEDOT:PSS (C) entre 10% e 40% a temperatura de *hopping* segue um comportamento da forma $T_0 \propto C^{-1}$. Todavia para concentrações

acima de 40% a temperatura de *hopping* apresentou pouca dependência da concentração de PEDOT:PSS mantendo-se praticamente constante, como observado na Figura 4[23].

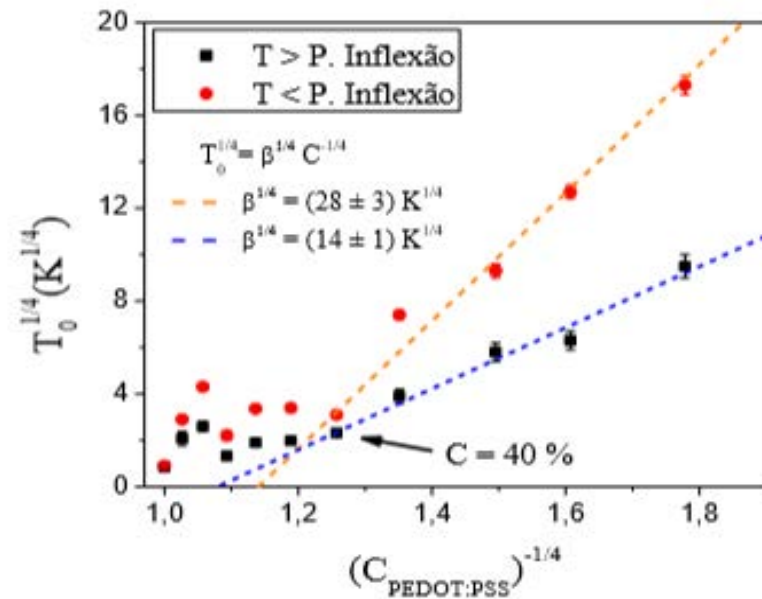


Figura 4- Gráfico $T_0^{1/4}$ vs $(C_{\text{PEDOT:PSS}})^{-1/4}$ [23]

A Figura 5 apresenta o comportamento da condutividade elétrica em função da concentração da fase condutora presente na matriz. Para concentrações de PEDOT:PSS inferiores a 40% a condutância apresentou dependência da forma $\sigma \propto \exp(-C^{1/4})$, caracterizando a não formação de caminhos percolados ao longo do filme, tal que a densidade de estados vizinhos é proporcional a concentração da fase condutora na matriz. Todavia, para concentrações acima de 40% a condutância apresentou caráter diretamente proporcional a concentração de PEDOT:PSS da forma $\sigma \propto C$, caracterizando a formação de caminhos percolados a partir dessa concentração. [23]

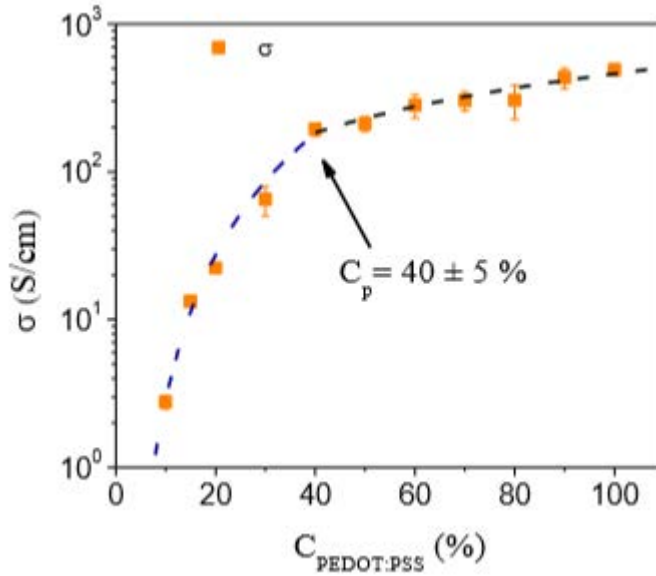


Figura 5-Condutividade elétrica em função da concentração de PEDOT:PSS [23]

2.4 Emissões de Campo e Correntes de Tunelamento em Contatos Metal/Isolante

A emissão de campo ocorre quando há tunelamento quântico de elétrons, causado pela ação de um intenso campo elétrico, em uma barreira de potencial proveniente de um contato entre um metal e um semiconductor ou isolante. Para baixas temperaturas a maior parte dos elétrons tunelam diretamente do nível de Fermi do metal, constituindo a emissão de campo. Para temperaturas intermediárias, elétrons tunelam a partir de energias de excitação um pouco acima que a energia de Fermi do metal, processo denominado de emissões termiônicas de campo.

Como no presente estudo caracterizamos dispositivos em temperatura de 300 K ou inferior, consideramos o modelo de tunelamento para o qual a temperatura não causa grandes variações na energia de ativação do elétron. Neste caso, a densidade de corrente proveniente de emissões de campo podem ser encontradas a partir da equação (2.9):

$$J = q \int D_T v_x n(E) dE \quad (2.9)$$

Onde D_T é probabilidade de transmissão, definida pela razão entre a transmitância e a corrente incidente, v_x é a velocidade do elétron na direção x , e a densidade de estados em energias entre E e $E + dE$ é dada pela equação (2.10):

$$n(E)dE = g(E)f(E)dE = \frac{8\pi m\sqrt{2mE}}{h^3}f(E)dE = \frac{4\pi p^2 2dp}{h^3}f(E) \quad (2.10)$$

Reescrevendo $n(E)dE$ utilizando a dependência explícita dos momentos dos elétrons, $dp_x dp_y dp_z$, a equação (2.10) pode ser reescrita como a equação (2.11):

$$n(E)dE = \frac{4\pi p^2 2dp}{h^3}f(E) \frac{dp_x dp_y dp_z}{4\pi p^2 dp} = \frac{2}{h^3}f(E)dp_x dp_y dp_z \quad (2.11)$$

Assim, aplicando a equação (2.11) em (2.12), a densidade de corrente torna-se:

$$J = \frac{2}{h^3}qD_T \int v_x [f_1(E_1) - f_2(E_2)] dp_x dp_y dp_z \quad (2.12)$$

A probabilidade de transmissão, D_T , é dada pela equação (2.13).

$$D_T = \exp \left\{ -\frac{4\pi}{h} \int_{x_1}^{x_2} [2m(\psi_T(x) - E_{x1})]^{1/2} dx \right\} \quad (2.13)$$

A probabilidade de transmissão pode ser obtida com uso da aproximação WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin). E_{x1} é definido como a porção de energia cinética do elétron na direção x e $\psi_T(x)$ é a função que descreve a energia do elétron adentro a barreira de potencial proveniente dos contatos metal e isolante.

Em um contato entre um metal e isolante ou semicondutor, haverá um processo de difusão de cargas provenientes do metal para o isolante, formando um campo elétrico uniforme na interface entre os materiais. Para um campo elétrico uniforme, com orientação somente na direção x , a barreira de potencial é dada pela equação (2.14).

$$\psi = - \int \vec{\nabla} V d\vec{r} = -qF \int dx = -qFx \quad (2.14)$$

A equação (2.14) descreve a energia potencial em um campo elétrico uniforme que é proporcional à distância percorrida ao longo do eixo x . Para baixas temperaturas,

os elétrons com maiores energias estarão no nível de Fermi do metal. Um diagrama contendo os níveis de energia e a barreira de potencial triangular está representado na Figura 6.

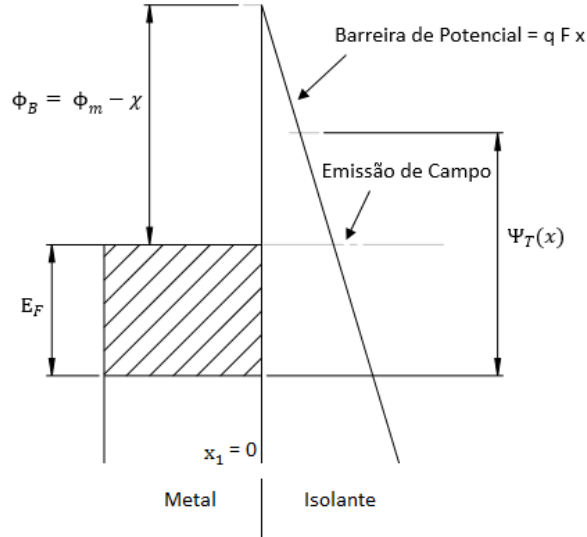


Figura 6-Diagrama esquemático de níveis de energia num contato metal e isolante

Considerando o diagrama de energia apresentado na Figura 6, é possível estabelecer as relações necessárias para a resolução analítica da probabilidade de transmissão. E_F representa a energia de Fermi do metal e o valor máximo da barreira de potencial, ϕ_B , é dada pela diferença entre a função trabalho do metal, ϕ_m , e a afinidade eletrônica do isolante χ . Como dito anteriormente, a energia cinética em relação a direção x dos elétrons é equivalente a energia de Fermi do metal. Além disso, os limites de integração podem ser estabelecidos.

$$\begin{aligned}
 \psi_T(x) &= -qFx + E_F + \phi_B \\
 E_{x1} &= E_F \\
 x_1 &= 0 \\
 x_2 &= \frac{\phi_B}{qF}
 \end{aligned}
 \tag{2.15}$$

A equação (2.15) fornece os regimes estabelecidos para integração da probabilidade de transmissão. Logo a equação (2.13) torna-se (2.16):

$$\begin{aligned}
D_T &= \exp \left\{ -\frac{4\pi}{h} \int_0^{\frac{\phi_B}{qF}} [2m(\psi_T(x) - E_{x1})]^{1/2} dx \right\} \\
&= \exp \left\{ -\frac{4\pi}{h} \int_0^{\frac{\phi_B}{qF}} [2m(-qFx + E_F + \phi_B - E_F)]^{1/2} dx \right\} \\
&= \exp \left\{ -\frac{4\pi}{h} \int_0^{\frac{\phi_B}{qF}} [2m(\phi_B - qFx)]^{1/2} dx \right\}
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Integrando a equação (2.16), a probabilidade de transmissão, por fim, será dada pela equação (2.17).

$$D_T = \exp \left[-\frac{4\pi}{h} \cdot \frac{2\phi_B^{3/2} (2m)^{1/2}}{3qF} \right] \tag{2.17}$$

Definindo a variável $\beta = \frac{8\pi(2m)^{1/2}}{3hq}$, a equação (2.17) se reduz a:

$$D_T = \exp \left[-\beta \frac{\phi_B^{3/2}}{F} \right] \tag{2.18}$$

Tomando a equação (2.18) substituindo na equação (2.12), é obtida equação (2.19):

$$J = \exp \left[-\beta \frac{\phi_B^{3/2}}{F} \right] \frac{2}{h^3} q \int v_x [f_1(E_1) - f_2(E_2)] dp_x dp_y dp_z \tag{2.19}$$

A equação (2.19) fornece a densidade de corrente de tunelamento, todavia, a equação ainda possui dependência dos momentos e velocidades dos elétrons. De acordo com a referência [34], o termo dependente da velocidade, torna-se:

$$\begin{aligned} \frac{2}{h^3} q \int v_x [f_1(E_1) - f_2(E_2)] dp_x dp_y dp_z \\ = \frac{A^* T^2 \pi q F}{(\alpha \phi_B^{1/2} K_B T) \sin[\alpha \phi_B^{1/2} (K_B T / q F)]} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Como o processo de tunelamento em emissões de campo não possui influência de efeitos de excitação termiônica, a equação (2.20) pode ser reescrita considerando o caso limite para baixas temperaturas.

$$\begin{aligned} \frac{2}{h^3} q \int v_x [f_1(E_1) - f_2(E_2)] dp_x dp_y dp_z &= \frac{A^* T^2 \pi q F}{(\alpha \phi_B^{1/2} K_B T) \alpha \phi_B^{1/2} (K_B T / q F)} \\ &= \frac{A^* q^2 F^2}{\alpha^2 \phi_B K_B^2} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Onde $A^* = \frac{4\pi q m^* K_B^2}{h^3}$ é a constante de Richardson, e $\alpha = \frac{4\pi(2m)^{1/2}}{h}$. Então, equação (2.21) torna-se:

$$\frac{2}{h^3} q \int v_x [f_1(E_1) - f_2(E_2)] dp_x dp_y dp_z = \frac{4\pi m q^3 F^2}{\alpha^2 h^3 \phi_B} \quad (2.22)$$

Inserindo a equação (2.22) em (2.19), tem-se, por fim, a densidade de corrente de tunelamento em uma barreira triangular.

$$J = \frac{4\pi m q^3 F^2}{\alpha^2 h^3 \phi_B} \exp\left[-\beta \frac{\phi_B^{3/2}}{F}\right] \quad (2.23)$$

Chamando $\lambda = \frac{4\pi m q^3}{\alpha^2 h^3}$, a equação (2.23) torna-se a equação (2.24), que é denominada corrente de tunelamento de Fowler-Nordheim.

$$J = \frac{\lambda F^2}{\phi_B} \exp\left[-\beta \frac{\phi_B^{3/2}}{F}\right] \quad (2.24)$$

A equação (2.24) depende de parâmetros intrínsecos dos compósitos utilizados, do campo elétrico aplicado e constantes com valores definidos, sendo elas: $\lambda = 1,5 \cdot 10^{-6}$ A eV V⁻² e $\beta = 6,8 \cdot 10^3$ eV^{-3/2} V μm^{-1} . [37]

3 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais empregados para a execução do presente estudo podem ser divididos em duas categorias principais, a dos materiais para desenvolvimento dos compósitos eletroluminescentes e a dos materiais para produção de eletrodos. Para o desenvolvimento dos compósitos eletroluminescentes três classes de materiais são exigidas: material solúvel com elevada condutividade elétrica, material solúvel com elevada transparência e um silicato eletroluminescente (EL) (pó inorgânico composto por micropartículas). Como material condutor, foi empregado o polímeropoli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(estireno sulfonado), PEDOT:PSS, o qual foi fornecido em solução aquosa pela Clevios, modelo PH 1000. Como material transparente, que foi empregado também para dar estabilidade mecânica aos compósitos desenvolvidos, foi utilizado o material ORMOSIL (*Organic Modified Silicate*) 3-glicidóxi-propil trimetilsilano (GPTMS) fornecido pela Σ -Aldrich. Finalmente, como material emissor de luz foi utilizado o silicato eletroluminescente Zn₂SiO₄:Mn, também fornecido pela Σ -Aldrich.

3.1 PEDOT:PSS

O polímero condutor utilizado é uma blenda formada por PEDOT obtido através da polimerização oxidativa do monômero 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT). Suspensões de PEDOT:PSS, com tamanho de partículas variando entre 20-500 nm, possuem grande estabilidade, sendo estáveis durante anos e filmes produzidos com este material possuem elevada condutividade elétrica, podendo chegar até 1000 S/cm [36]. A Figura 7 representa a estrutura química do PEDOT:PSS.

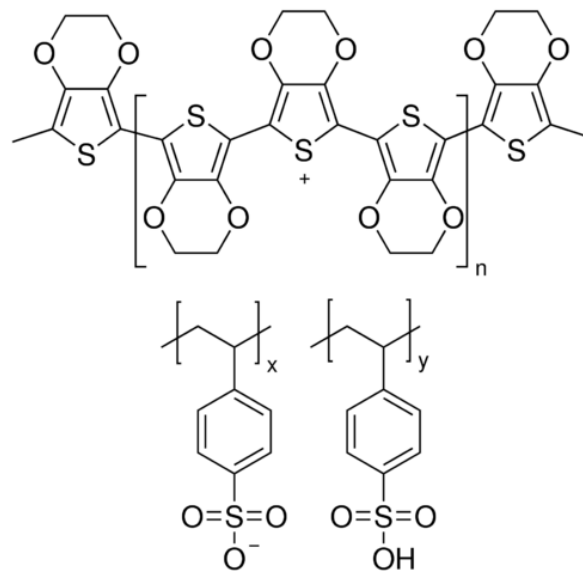


Figura 7-Estrutura química do PEDOT:PSS

3.2 GPTMS

O GPTMS, Figura 8, é um alcóxido, um composto que é resultado da reação entre um álcool e um haleto metálico [37]. Este composto possui três radicais metil ligados a um átomo de silício, além de um grupo epóxi funcionalizado ao silício, dando ao GPTMS propriedades únicas.

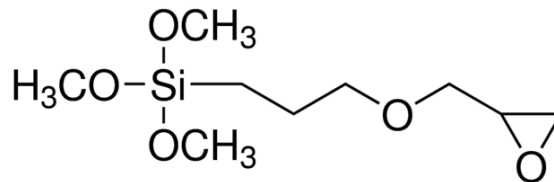


Figura 8-Estrutura química do GPTMS

3.3 MATERIAL LUMINESCENTE: $Zn_2SiO_4:Mn$

Os materiais luminescentes possuem grande importância industrial por estarem presentes em lâmpadas fluorescentes, telas planas luminescentes, displays etc. Os materiais luminescentes inorgânicos são amplamente denominados fósforos por apresentarem fosforescência [38]. Estes materiais são constituídos por uma matriz (sulfetos, silicatos, óxidos) e um centro ativador (terras-raras ou materiais de transição) [38], [39]. No caso do silicato de zinco dopado com manganês ($Zn_2SiO_4:Mn$), a matriz é o silicato de zinco (Zn_2SiO_4) e o centro ativador é o manganês (Mn).

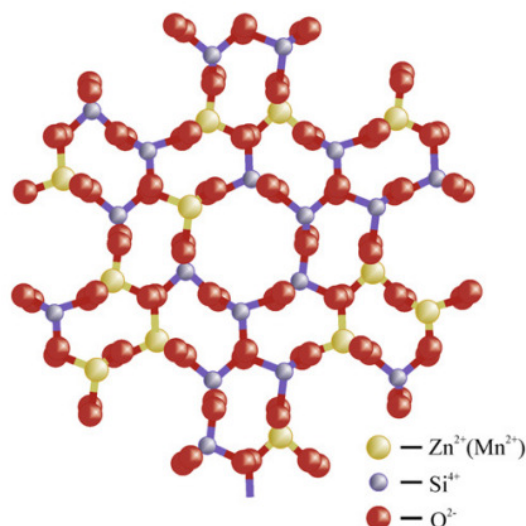


Figura 9-Estrutura molecular do silicato de zinco dopado com manganês $Zn_2SiO_4:Mn$

A Figura 9 apresenta a estrutura molecular do silicato utilizado. A dopagem é realizada substituindo um átomo de Zn^{+2} da rede cristalina, por um átomo de Mn^{+2} . [40]

A luminescência destes materiais ocorre quando o átomo ativador tem seus elétrons excitados, que em seguida retornam ao estado fundamental emitindo luz com determinado comprimento de onda. Dentre as diferentes maneiras de promover a excitação do átomo ativador destacamos a excitação por meio de estímulos elétricos (eletroluminescência). O $Zn_2SiO_4:Mn$ possui emissão característica na cor verde (520 nm) apresentando uma boa pureza de cor [41]. A emissão de fótons no material é ocasionada pela transição eletrônica ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ [42] (Diagrama Tanabe-Sugano), que é característica dos elétrons que ocupam o orbital 3d do manganês. O elétron no estado fundamental ${}^6A_{1g}$ é excitado até a banda de condução por um processo não radioativo e após relaxação decai do estado excitado ${}^4T_{1g}$ para o estado fundamental novamente. A Figura 10 fornece o diagrama de energia dos possíveis estados excitados e estado fundamental dos orbitais 3d do manganês.

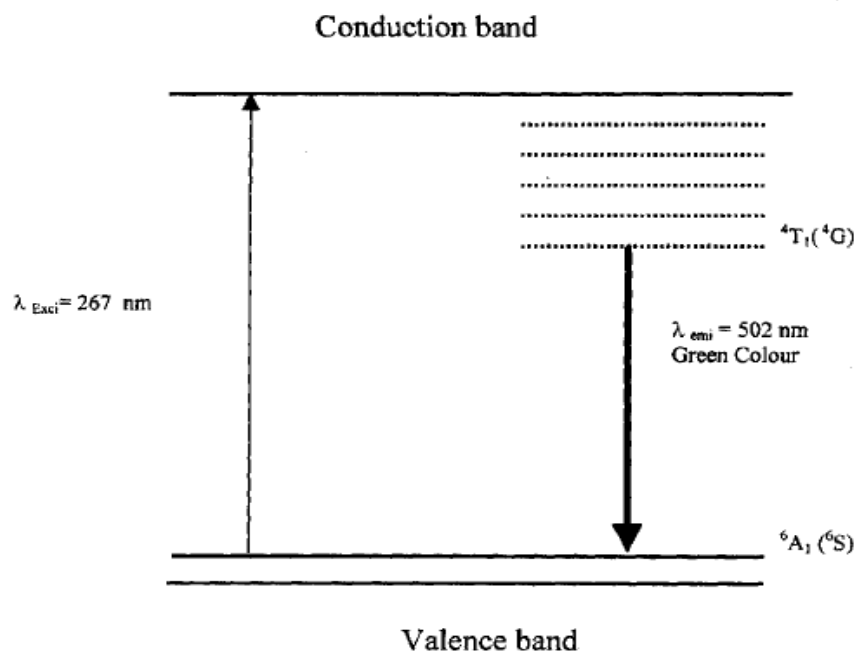


Figura 10- Diagrama de energia dos estados excitados do orbital 3d do manganês

4 MÉTODOS

4.1 Método de Preparação de Compósitos

Os compósitos foram produzidos como suspensões aquosas de GPTMS hidrolisado/PEDOT:PSS/ $Zn_2SiO_4:Mn$. A hidrólise foi realizada em uma solução contendo 50 ml de GPTMS e 20 ml de etanol. Esta solução foi mantida em refluxo a 80 °C com uso de um condensador durante 30 minutos para homogeneização. A hidrólise do GPTMS foi iniciada com adição de uma solução contendo 10 ml de água destilada (H_2O) e 1 ml de ácido nítrico 63% (HNO_3). Após esta etapa, a solução foi mantida em refluxo a 80 °C durante 4 horas [33]. Após a hidrólise do GPTMS a solução foi diluída em água atingindo concentração de 30 mg/ml.

O PEDOT:PSS foi fornecido em suspensão aquosa com concentração de 12 mg/ml. Para obter um material com elevada condutividade elétrica, na suspensão de PEDOT:PSS foi adicionado 5% em volume de etileno glicol e após isso a suspensão foi mantida em agitação magnética durante 30 minutos.

Para a produção da blenda polimérica condutora, foram produzidas soluções contendo diversas concentrações em massa de GPTMS hidrolisado e PEDOT:PSS. As soluções foram mantidas em agitação mecânica a temperatura ambiente durante 24

horas, para homogeneização. Após agitação, as partículas de SZF foram adicionadas à solução, formando assim uma suspensão chamada de material ativo. A suspensão foi mantida em agitação durante 30 minutos.

4.2 Métodos de Fabricação dos Dispositivos ELs

As suspensões do material ativo foram depositadas por gotejamento sobre substratos de vidro com área de (25 x 9) mm² e contendo eletrodos de ITO (Óxido de Estanho e Índio) que foram depositados por *RF-Sputtering*. Antes desta etapa, foi realizada a limpeza dos substratos seguindo as etapas:

1. Limpeza por imersão dos substratos em solução de água destilada e detergente fervente durante cinco minutos, como objetivo de remover gordura e impurezas grosseiras;
2. Remoção dos resíduos de solução de detergente com cinco lavagens em água destilada;
3. Remoção final de resíduos de solução de detergente com banho ultrassônico em água destilada durante dez minutos;
4. Remoção de água residual com imersão dos substratos em acetona fervente.
5. Secagem dos substratos com imersão em isopropanol fervente seguida de exposição a jato de ar seco (com umidade relativa inferior a 6%).

Após a deposição das suspensões, as amostras foram mantidas em descanso para promover a decantação do material eletroluminescente inorgânico sobre os eletrodos de ITO, assim havendo uma separação de fases entre o pó inorgânico e o material condutor bifásico de PEDOT:PSS/GPTMS, por fim formando uma arquitetura sanduíche. Este procedimento foi realizado em uma sala com temperatura controlada em 17 °C durante 24 horas. Após esta etapa de decantação da fase inorgânica dos compósitos, as amostras foram aquecidas a 80 °C em uma estufa durante 24 horas visando à evaporação de solvente. Finalmente, foi feita a evaporação térmica de eletrodos de ouro, com 80 nm de espessura, sobre a camada ativa dos dispositivos. Este procedimento foi realizado utilizando uma evaporadora térmica de metais Edwards modelo AUTO 306.

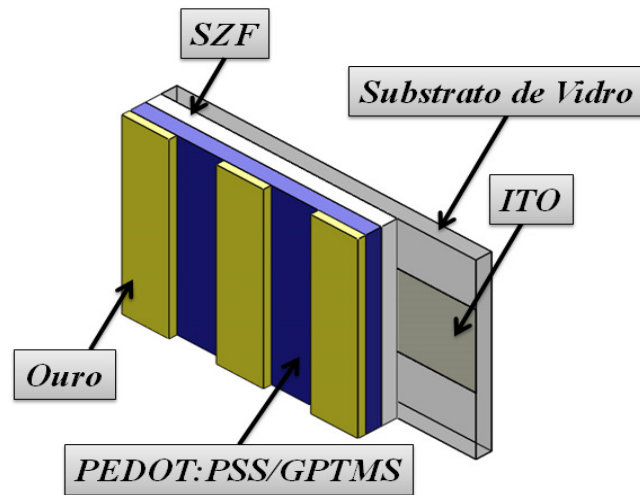


Figura 11- Arquitetura final do dispositivo

4.3 Caracterizações Elétricas dos Dispositivos

4.3.1 Caracterização em Temperatura Ambiente

Para a caracterização elétrica dos dispositivos foi utilizada uma estação de fonte/medidas Keithley, modelo 2410. Com este instrumento foram obtidas curvas da corrente elétrica que flui pelo dispositivo em função da tensão de excitação, curvas I vs. V. Este instrumento permitiu a excitação dos dispositivos com tensões entre 0 V e 1100 V e medidas da corrente elétrica de até 20 mA. A luminância dos dispositivos foi obtida, simultaneamente às medidas de caracterização elétrica, utilizando um fotodiodo, produzido pela Hamamatsu, modelo S1133-01, o qual foi acoplado a um eletrômetro Keithley, modelo 6717A. Com este aparato, Figura 12, foi possível obter curvas da luminância dos dispositivos em função da tensão de excitação (curvas L vs. V), ao mesmo tempo em que obtivemos as curvas da corrente elétrica em função da tensão de excitação (I vs. V).

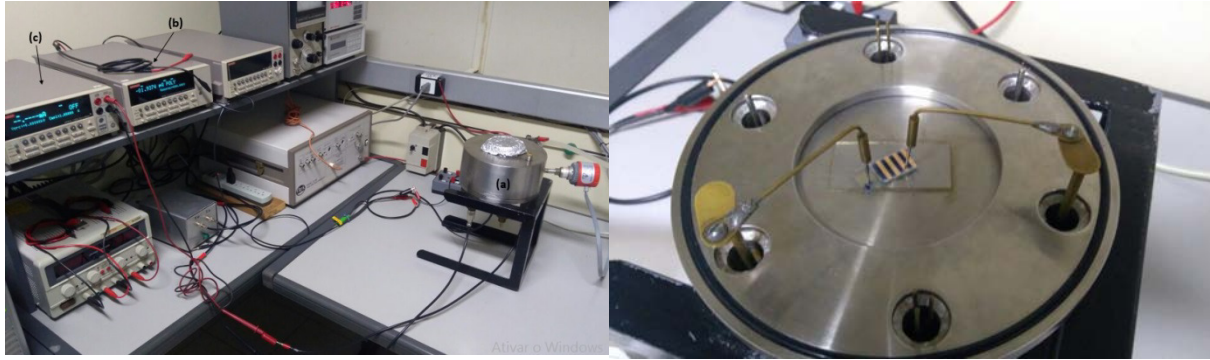


Figura 12-Aparato experimental para caracterização elétrica (a) Câmara de vácuo (b)Keithley, modelo 2410 (c)Keithley, modelo 6717; Contatos conectados aos eletrodos de ouro e ITO do dispositivo EL

Os dados de luminância dos dispositivos foram obtidos indiretamente, a partir de medidas da corrente elétrica produzida no fotodiodo em condição de curto-circuito. O fator de proporcionalidade entre a corrente elétrica gerada no fotodiodo e a luminância dos dispositivos depende de diversos fatores do sistema, como responsividade do fotodiodo, espectro de emissão do dispositivo eletroluminescente, responsividade padrão do olho humano e fatores geométricos do sistema de medidas (área do fotodiodo, área da amostra e ângulo sólido formado entre a fonte de luz e o detector).

A constante de proporcionalidade entre a luminância do dispositivo e a corrente foto-gerada foi previamente determinada para nosso sistema como $2 \cdot 10^9$ cd/(m²A).

A eficácia luminosa (η) nos dispositivos pôde ser determinada através da equação (4.1) em cd/A.

$$\eta = \frac{L_v}{I} A \quad (4.1)$$

Onde L_v representa a luminância do dispositivo, I a corrente elétrica que flui pelo dispositivo e A área do mesmo.

Além da eficácia, a tensão de operação dos dispositivos também pôde ser determinada com uso de um ajuste linear da curva de luminância x tensão na escala mono-log. A tensão de operação foi obtida como aquela para a qual a reta de ajuste da luminância assume o valor da mínima luminância medida, L_0 , luminância residual do sistema de medidas. Assim, a tensão de operação, V_0 , pôde ser determinada solucionando-se a equação algébrica (4.2).

$$\text{Log}(L_0) = A \cdot V_0 + B \quad (4.2)$$

Onde os parâmetros A e B são os parâmetros de ajuste dos dados experimentais.

4.3.2 Caracterização com Temperatura Controlada

Para a caracterização dos dispositivos ELs em função da temperatura, o aparato de medida utilizado foi o anteriormente descrito, porém o dispositivo EL foi inserido em um criostato *Janis* com circuito aberto de nitrogênio líquido, onde a temperatura foi controlada com um controlador de temperatura *Lakeshore*, modelo 325, conforme apresentado na Figura 13.



Figura 13- Criostato Janis utilizado para experimentos e caracterizações em função da temperatura

A temperatura foi variada a partir da temperatura ambiente 300 K até 100 K em intervalos de 50 K. Neste caso, em decorrência da mudança de posição do foto-diodo em relação ao dispositivo EL, a constante de proporcionalidade entre a luminância do dispositivo e a corrente do foto-diodo foi de $2 \cdot 10^{11} \text{cd}/(\text{m}^2 \text{A})$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterizações de Dispositivos Produzidos com Compósitos Contendo Diversas Concentrações dos Componentes

Primeiramente, foi proposta a produção de dispositivos ELs com diferentes proporções em massa entre os materiais que compõem a camada ativa com o propósito

de avaliar as influências da composição da camada ativa nas propriedades eletro-ópticas dos dispositivos. Foram utilizadas três composições em massa do material bifásico de GPTMS/PEDOT:PSS, denominada matriz condutora. Cada uma destas matrizes foram utilizadas para a produção de compósitos ELs com duas proporções em massa do sistema matriz/ SZF. Deste modo, foi obtido um total de seis compósitos EL com composições distintas, como apresentado na tabela 1.

Composição da Matriz (GPTMS/PEDOT:PSS)	Proporção Matriz/SZF (Matriz/Zn ₂ SiO ₄ :Mn)	Composição Final do Compósito EL (GPTMS/PEDOT:PSS/Zn ₂ SiO ₄ :Mn)
(90/10)	(10/90)	(9/1/90)
(95/5)	(10/90)	(9,5/0,5/90)
(98/2)	(10/90)	(9,8/0,2/90)
(90/10)	(5/95)	(4,5/0,5/95)
(95/5)	(5/95)	(4,75/0,25/95)
(98/2)	(5/95)	(4,9/0,1/95)

Tabela 1-Proporções em massa entre os materiais que compõe os diferentes compósitos eletroluminescentes produzidos

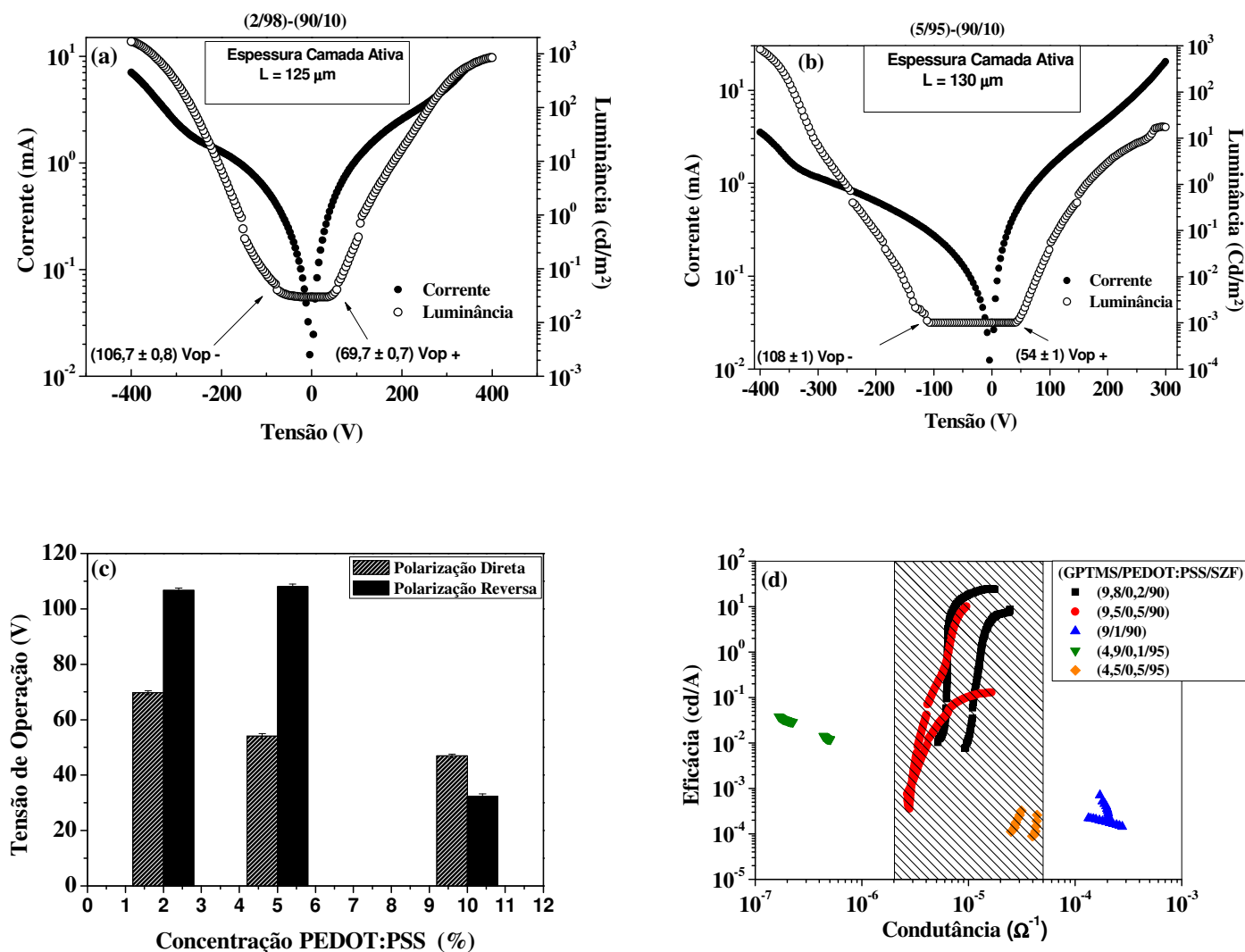


Figura 14-Curvas $I \times V$ e $L \times V$ dos dispositivos nas proporções: (a) (9,8/0,2/90); (b) (9,5/0,5/90). (c) Tensões de operação dos dispositivos ELs funcionais em função das concentrações de PEDOT:PSS utilizadas. (d) Eficácia dos dispositivos em função das condutâncias da camada ativa.

A Figura 14(a) apresenta a curva de caracterização eletro-óptica do dispositivo fabricado com o compósito EL com proporção (9,8/0,2/90), que apresentou luminância na ordem de 10^3 cd/m^2 a 400 V, nos regimes de polarização direta e reversa. Os resultados da caracterização do dispositivo fabricado com o compósito EL (9,5/0,5/90), apresentados na Figura 14(b), demonstram que este dispositivo apresentou luminância da ordem de 10^3 cd/m^2 a 400 V no regime de polarização reversa e da ordem de 10^2 cd/m^2 a 300 V no regime de polarização direta. A Figura 14(c) apresenta as tensões de operação dos dispositivos em função da concentração de PEDOT:PSS utilizada na

composição da matriz. Como a condutância da matriz condutora aumenta conforme a concentração de PEDOT:PSS utilizada é elevada, o resultado indica que ocorre uma redução na tensão de operação do dispositivo com o aumento da condutividade de matriz.

Por outro lado, os dispositivos produzidos com concentração de PEDOT:PSS elevada e baixa concentração de SZF não foram funcionais, i. e., não emitiram luz. A Figura 14(d) apresenta curvas da eficácia luminosa dos dispositivos produzidos em função da condutância da camada ativa. Nesta figura verifica-se que os dispositivos que apresentaram bom desempenho, com eficácia luminosa da ordem de 10 cd/A, encontraram-se em uma faixa de condutância da ordem de 10^{-4} a $10^{-5} \Omega^{-1}$. Considerando-se que os dispositivos foram fabricados, como espessura da camada ativa aproximadamente iguais, bem como com a mesma área efetiva, verifica-se que o processo de eletroluminescência nos dispositivos estudados está fortemente associado com a condutividade elétrica do material ativo.

5.2 Caracterização em Função da Espessura da Camada Ativa

Utilizando as proporções ótimas determinadas anteriormente, (9,5/0,5/90) e (9,8/0,2/90), foram produzidos dispositivos com diferentes espessuras. A tabela 2 apresenta a relação entre a quantidade de suspensão por unidade de área depositada sobre os substratos e a espessura média da camada ativa obtida.

<i>Composição do Compósito</i>	<i>Volume de Suspensão Por Unidade De Área ($\mu\text{L}/\text{mm}^2$)</i>	<i>Espessura da Camada Ativa (μm)</i>
(9,5/0,5/90)	0,42	100 \pm 20
	0,83	140 \pm 20
	1,25	240 \pm 20
	1,7	290 \pm 20
(9,8/0,2/90)	0,42	90 \pm 20
	0,83	180 \pm 20
	1,11	240 \pm 20
	1,25	260 \pm 20

Tabela 2-Espessuras das camadas ativas dos dispositivos ELs produzidos

Dentre os dispositivos funcionais, dois apresentaram luminância semelhante e alta eficácia. O dispositivo produzido utilizando o compósito (9,8/0,2/90) e camada ativa com espessura de $90 \pm 20 \mu\text{m}$, apresentou as propriedades eletro-ópticas demonstradas na Figura 15(a), com luminância máxima de 300 cd/m^2 e eficácia máxima de 10 cd/A . O dispositivo produzido com o compósito (9,5/0,5/90) e espessura da camada ativa de $140 \pm 20 \mu\text{m}$ tem os resultados da caracterização eletro-óptica apresentados na Figura 15(b), com luminância máxima de 2000 cd/m^2 e máxima eficácia de 24 cd/A . O dispositivo produzido com o compósito (9,8/0,2/90) e espessura da camada ativa de $260 \pm 20 \mu\text{m}$, cujos resultados da caracterização eletro-óptica estão apresentados na Figura 15(c), apresentou luminância muito inferior à dos dispositivos apresentados anteriormente. Por sua vez, o dispositivo produzido com o compósito (9,5/0,5/90) e espessura da camada ativa de $110 \pm 20 \mu\text{m}$, cujos resultados da caracterização eletro-óptica estão apresentados na Figura 15(d), também apresentou baixa luminância e corrente elétrica muito superior à apresentada pelos demais dispositivos. Este dispositivo apresentou curva característica I vs. V com comportamento ôhmico, indicando que o material ativo se comportou como condutor de eletricidade, o que pode estar associado a uma dominância do transporte de cargas na fase condutora do material ativo.

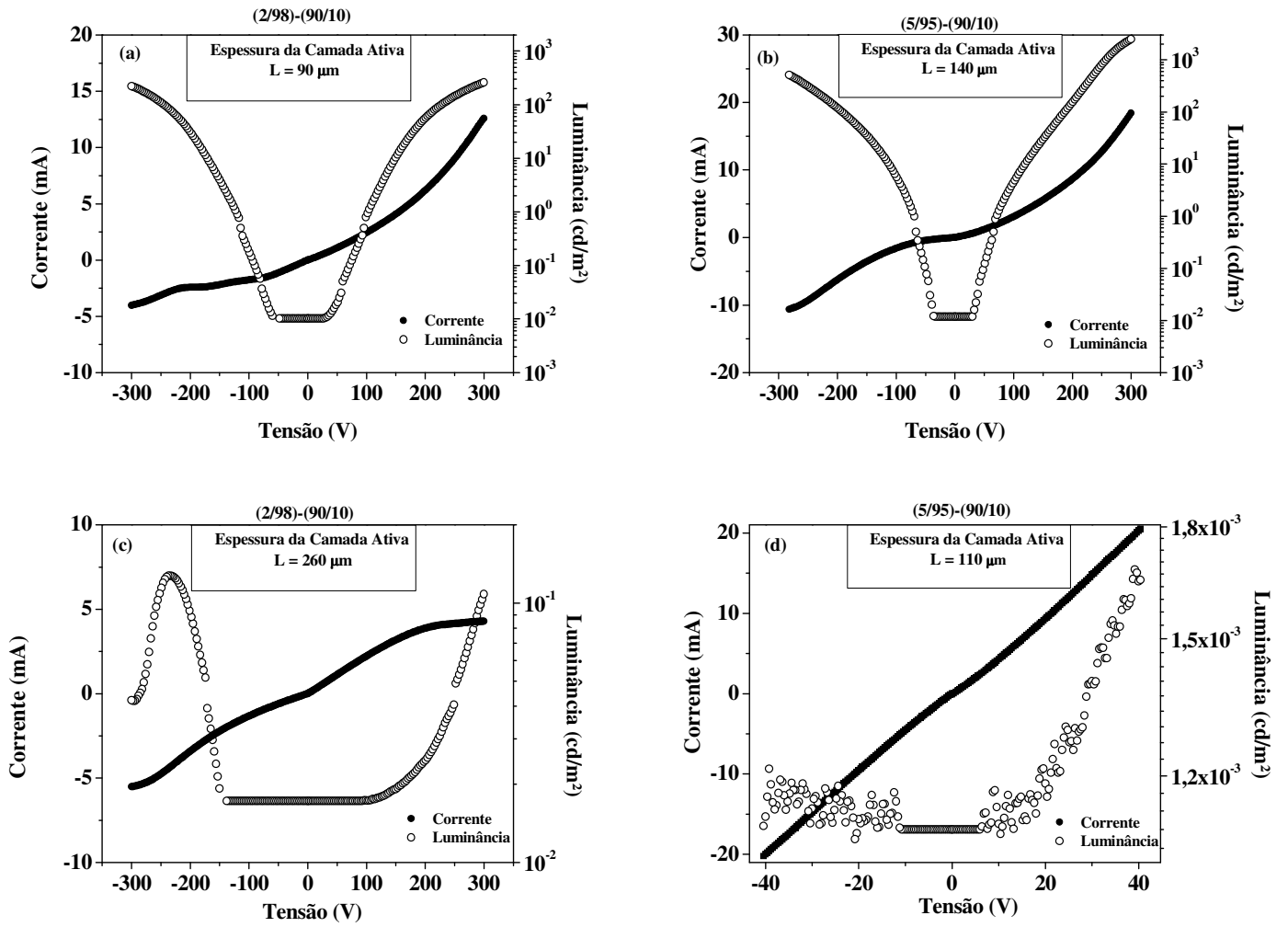


Figura 15- Curvas de caracterização elétrica e luminosa de dispositivos com diferentes espessuras da camada ativa: (a)90μm; (b)140 μm;(c)260 μm;(d)110 μm.

As tensões de operação, V_0 , dos dispositivos funcionais foram determinadas e estão apresentadas na tabela 3.

<i>Composição do Compósito</i>	<i>Espessura da Camada Ativa(μm)</i>	V_0 (Polarização direta) (V)	F_0 (Polarização direta) (kV/cm)
(9,5/0,5/90)	100 ± 20	12 ± 3	1,1 ± 0,2
	140 ± 20	33 ± 5	2,4 ± 0,2
	240 ± 20	--	--
	290 ± 20	--	--
(9,8/0,2/90)	90 ± 20	42 ± 5	4,6 ± 0,3

180 ± 20	--	--
260 ± 20	160 ± 8	$6,2 \pm 0,5$
240 ± 20	100 ± 8	$4,2 \pm 0,4$

Tabela 3- Valores de tensões de operação e campo elétrico médio de operação dos dispositivos produzidos com camada ativa com diversas espessuras

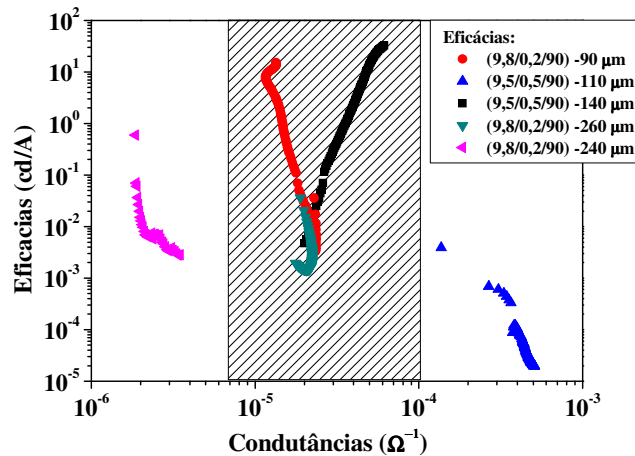


Figura 16-Eficácia luminosa dos dispositivos produzidos com os compósitos (9,8/0,2/90) e (9,5/0,5/90) e diversas espessuras da camada ativa em função da condutância dos dispositivos.

A Tabela 3 mostra as tensões de operação no regime de polarização direta dos dispositivos com espessuras variadas. Utilizando tais dados, foi possível obter o campo elétrico médio de operação dos dispositivos. Contudo, esta análise dos dados considera que, em aproximação, o campo elétrico ao longo da camada ativa do dispositivo é uniforme, podendo ser relacionado à tensão de operação como descreve a equação (5.1).

$$F_0 = \frac{V_0}{d} \quad (5.1)$$

Onde V_0 é a tensão de operação e d a espessura da camada ativa. O campo elétrico de operação dos dispositivos em regime de polarização direta foi determinado como $(1,8 \pm 2)$ kV/cm para os dispositivos produzidos com o compósito (9,5/0,5/90) e de (5 ± 1) kV/cm para os dispositivos produzidos com o compósito (9,8/0,2/90). Levando-se em consideração a incerteza experimental na determinação do campo elétrico de operação, verifica-se que o campo elétrico de operação dos dispositivos

independe da composição da matriz condutora utilizada para a produção do compósito eletroluminescente. Além disso, como se observa na Figura 16 os dispositivos que apresentaram melhor desempenho foram aqueles que apresentaram condutância na faixa de 10^{-5} até $10^{-4} \Omega^{-1}$. Este resultado está em conformidade com aqueles obtidos durante a primeira etapa do presente trabalho e apresentados na seção 5.1, quando foi determinado que os dispositivos com melhores performances são aqueles produzidos com compósitos que lhes conferiu condutância na faixa de 10^{-5} até $10^{-4} \Omega^{-1}$.

5.3 Caracterizações em Função da Temperatura

O dispositivo produzido com o compósito (9,5/0,5/90) e espessura da camada ativa de 140 μm foi utilizado para realização do estudo das propriedades eletro-ópticas em função da temperatura.

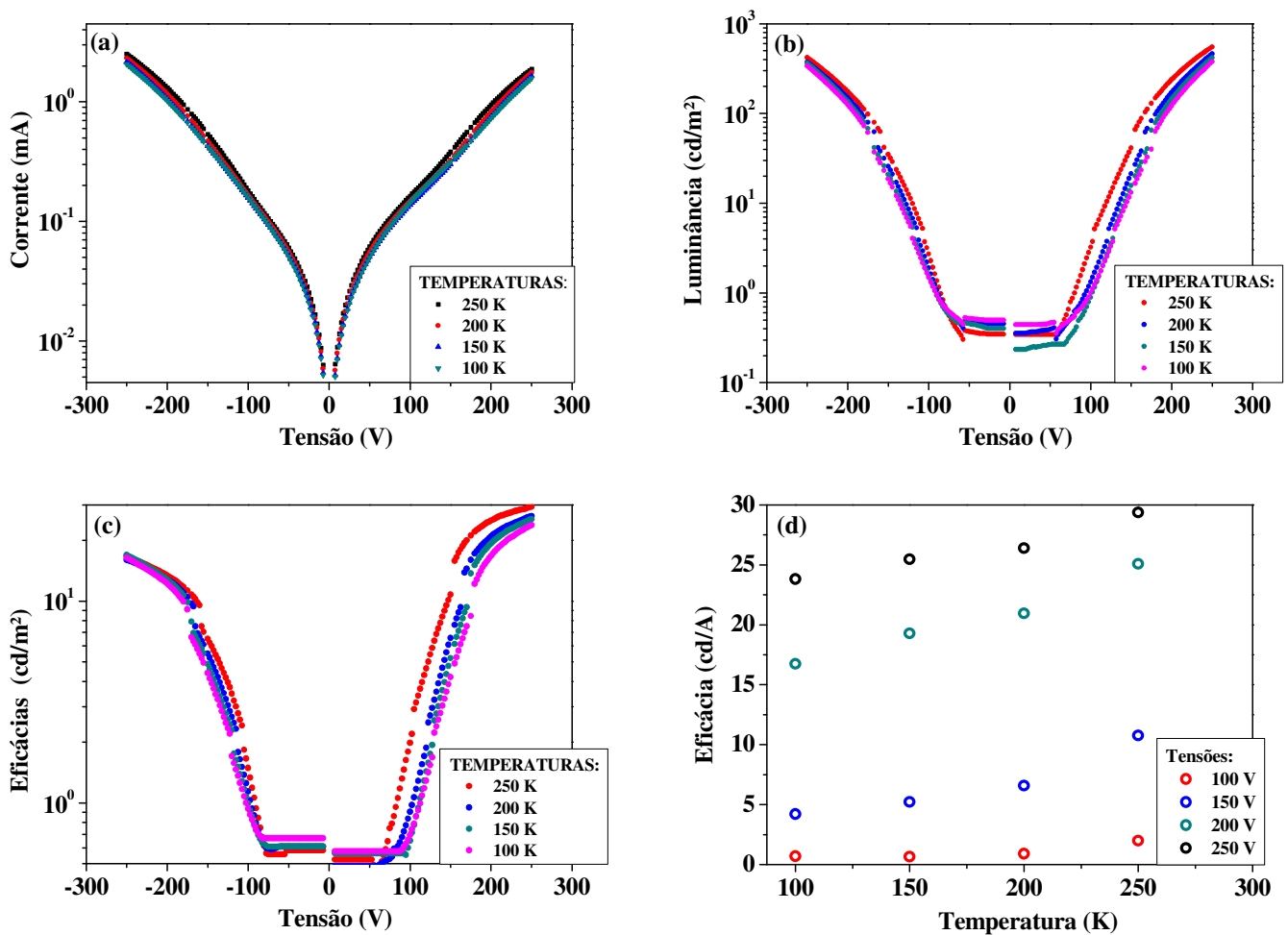
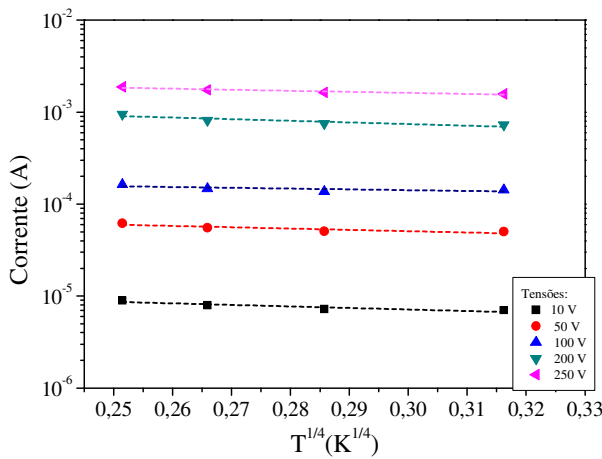


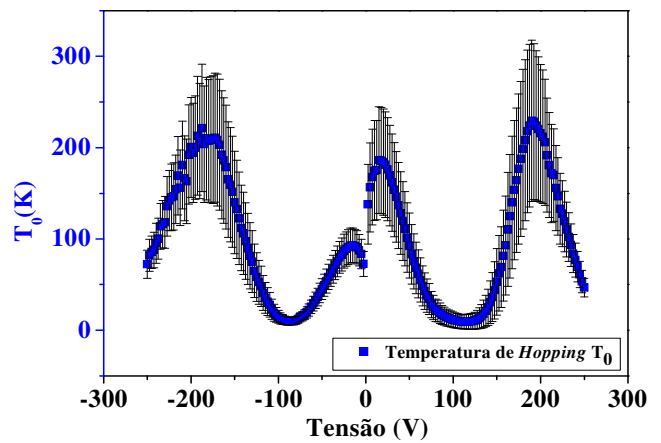
Figura 17- Curvas (a) $I \times V$, (b) $L \times V$ e (c) $\eta \times V$ obtidas em diversas condições de temperatura; (d) Curva $\eta \times T$ em diversas condições de tensão aplicada.

As Figuras 17(a) e 17(b) demonstram que as propriedades elétricas e a luminância do dispositivo foram fracamente dependentes da temperatura nos intervalos de temperatura e tensão empregados durante a experimentação. As variações da luminância em função da temperatura foram mais significativas nos regimes de polarização direta, no qual verificou-se luminância máxima de 550 cd/m² a temperatura de 250 K e luminância de 300 cd/m² para temperatura de 100 K, ambos para tensão aplicada de 250 V. Analogamente, no regime de polarização reversa, para 250 K o dispositivo apresentou luminância de 450 cd/m² e para temperatura de 100 K o dispositivo apresentou luminância de 300 cd/m², ambos os resultados obtidos para tensão de 250 V. Em ambos os regimes de polarização, a luminância do dispositivo decaiu gradativamente conforme a temperatura foi reduzida. No entanto, a taxa de variação da luminância em função da variação de temperatura foi pequena, indicando que o processo de luminância é fracamente dependente da temperatura. A Figura 17(c) apresenta a eficácia luminosa do dispositivo, obtida em diversas condições de temperatura, como função da tensão aplicada. O dispositivo apresentou máxima eficácia luminosa para temperatura de 250 K, apresentando 30 cd/A em regime de polarização direta e 16 cd/A em regime de polarização reversa. A Figura 17(d) apresenta a dependência da eficácia luminosa em função da temperatura para diversas tensões aplicadas, onde verifica-se que a eficácia luminosa, que mede a capacidade do material converter corrente elétrica em luz, é fracamente dependente da temperatura, principalmente para tensões muito superior à de operação do dispositivo.

O modelo *variable range hopping* tridimensional (3D-VRH), apresentado na seção 2.3, foi utilizado para descrever a dependência da corrente elétrica que flui pelo dispositivo em função da temperatura. Segundo o modelo 3D-VRH, a corrente em um material desordenado, em função da temperatura, pode ser ajustada pela equação (2.8). Para tanto, pode-se linearizar os dados experimentais com o logaritmo da corrente elétrica como uma função de $T^{1/4}$, como apresentado na Figura 18(a).



(a)



(b)

Figura 18-(a) Curvas de corrente elétrica em função da temperatura em várias faixas de tensão aplicada ao dispositivo, linearizadas conforme o modelo 3D-VRH; (b) Temperatura de *hopping* em função da tensão de excitação do dispositivo

Na Figura 18(a) verifica-se que o modelo 3D-VRH descreve satisfatoriamente o processo de transporte de portadores de carga no material ativo do dispositivo. Com o ajuste dos dados experimentais para cada uma das tensões aplicadas ao dispositivo, foi possível determinar a dependência da temperatura de *hopping* do transporte de carga no material ativo em função da tensão de excitação, como apresentado na Figura 18(b). Este resultado demonstra que a temperatura de *hopping* para transporte de cargas no compósito estudado apresenta valores inferiores a 300 K. Este resultado é um indicativo de que a corrente elétrica que flui pelo compósito é fortemente afetada pela fase inorgânica deste material, já que a temperatura de *hopping* obtida para o transporte de carga no compósito é muito inferior à obtida para o transporte de carga na matriz deste compósito, que é da ordem de 10^4 K [23].

A Figura 19 apresenta a curva da tensão de operação do dispositivo como uma função da temperatura. Nesta figura verifica-se uma fraca dependência da tensão de operação, a qual variou entre 40 V e 90 V no intervalo de temperatura empregado no experimento. Este resultado está atrelado à pequena dependência da luminância do dispositivo com a temperatura. Contudo, a pequena variação verificada ocorre devido à maior dependência da condutividade do material em relação à temperatura.

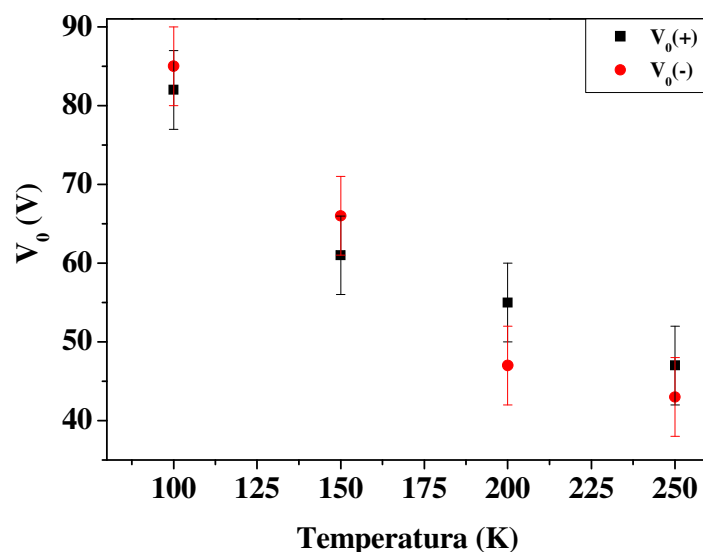


Figura 19-Tensões de operação do dispositivo em função da temperatura

5.4 Modelagem Matemática

Esta seção apresenta o modelo matemático que foi desenvolvido com a finalidade de representar as propriedades elétricas e luminosas dos dispositivos, possibilitando uma melhor interpretação dos mecanismos responsáveis pela eletroluminescência e das influências dos diversos parâmetros de composição do material ativo e da arquitetura dos dispositivos nas propriedades dos dispositivos.

5.4.1 Dedução do Modelo

Para o desenvolvimento do modelo fenomenológico foi considerado que ocorre a formação de canais percolados e não percolados na camada ativa dos dispositivos. Os canais percolados são “caminhos” compostos apenas pela matriz condutora do compósito que conectam um eletrodo do dispositivo ao outro. Por outro lado, os canais não percolados são aqueles interrompidos por uma ou mais partículas isolantes eletroluminescentes. Foi considerado que o transporte de cargas nos canais não percolados ocorre pela matriz condutora, promovendo a acúmulo de cargas nas imediações das partículas inorgânicas. Com a intensificação do campo elétrico na fase isolante do material ativo, ocorre a injeção de cargas nas partículas eletroluminescentes e, então, a geração de luz, equação (2.24). Considerando-se que os dispositivos foram

caracterizados em temperatura ambiente (300 K) ou inferior, a contribuição de energias de ativações térmicas são desprezíveis em relação magnitude da barreira de potencial formada entre a matriz condutora e as partículas inorgânicas, que é de aproximadamente 3 eV. Além disso, nossos resultados demonstraram que as propriedades eletro-ópticas dos dispositivos funcionais são fracamente dependentes da temperatura. Estes fatores indicam que para representar a densidade de corrente de injeção de portadores de cargas na fase isolante do material ativo pode ser empregado o modelo de injeção por tunelamento Fowler-Nordheim, deduzida na seção 2.4, equação (2.24)

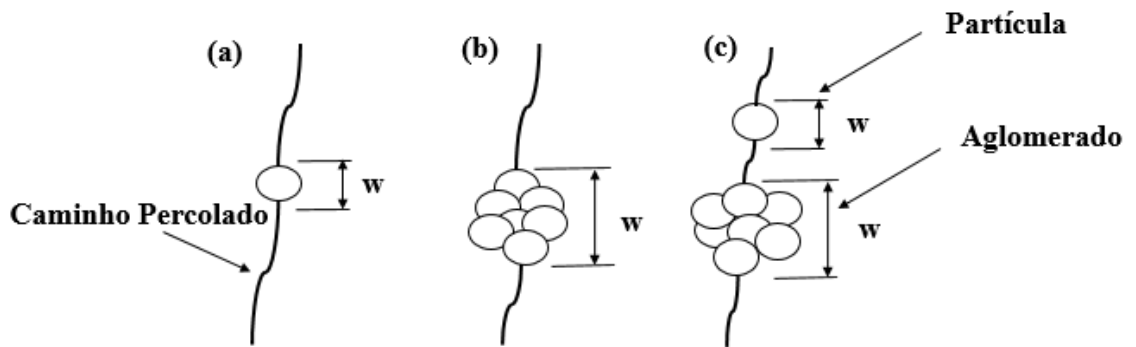


Figura 20-Possíveis arranjos de canais não percolados da camada ativa formados após decantação

Considerando-se que o compósito eletroluminescente utilizado para a produção dos dispositivos é um material desordenado, espera-se a formação de diversos arranjos de grãos do material inorgânicos nos diferentes canais não percolados, conforme esquematizado na Figura 20. Pode ocorrer, a formação de pequenos aglomerados contendo dois ou mais grãos (b), a interrupção da condução por um único grão (a) ou até a formação de diversas estruturas isolantes em um mesmo canal não percolado (c).

Representando a espessura efetiva da camada isolante de um único caminho não percolado como w e sendo V a tensão aplicada ao dispositivo, a equação (2.24) pode ser reescrita como apresenta-se na equação (5.3)

$$J = \frac{\lambda V^2}{\Phi_B w^2} e^{\left(\frac{-\beta \Phi_B^{3/2} w}{V}\right)} \quad (5.3)$$

A equação (5.3) representa a densidade de corrente de tunelamento em um único caminho não percolado do dispositivo. Estabelecendo a hipótese de que a camada isolante é formada por diversos tipos de arranjos de partículas inorgânicas e com diversas espessuras efetivas da fase inorgânica, como apresentado na Figura 20, é razoável supor que a densidade de corrente elétrica seja distinta nos diversos canais não percolados. Sendo J_N a densidade de corrente de tunelamento em um dado canal não percolado com espessura efetiva da camada isolante, w_N , pode-se representar a densidade de corrente nos diversos canais não percolados como apresentado na equação (5.4).

$$\begin{aligned}
 J_1 &= \frac{\lambda V^2}{\phi_B w_1^2} e^{\left(\frac{-\beta \phi_B^{3/2} w_1}{V}\right)} \\
 J_2 &= \frac{\lambda V^2}{\phi_B w_2^2} e^{\left(\frac{-\beta \phi_B^{3/2} w_2}{V}\right)} \\
 &\quad \cdot \\
 &\quad \cdot \\
 &\quad \cdot \\
 J_N &= \frac{\lambda V^2}{\phi_B w_N^2} e^{\left(\frac{-\beta \phi_B^{3/2} w_N}{V}\right)}
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

Considerando a ocorrência de uma distribuição de espessuras efetivas da camada isolante ao longo do material, pode-se considerar um número n_N de canais que possuem a mesma espessura efetiva da camada isolante, w_N . Neste caso, a corrente total de tunelamento pode ser dada pela somatória de todas as contribuições possíveis, como apresentado na equação (5.5).

$$I_T = A_1 J_1 n_1 + A_2 J_2 n_2 + A_3 J_3 n_3 + \dots + A_N J_N n_N \tag{5.5}$$

A qual pode ser reduzida como se apresenta na equação (5.6).

$$I_T = \sum_{i=1}^N A_i J_i n_i \quad (5.6)$$

Considerando que o tamanho efetivo dos grãos de silicato presente no dispositivo segue uma distribuição normal do tipo gaussiana, pode-se considerar que a espessuras efetiva das camadas isolantes nos canais não percolados também siga uma distribuição gaussiana como a apresentada na equação (5.7).

$$n(w) = g(w)$$

$$g(w) = \frac{N}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left[\frac{-(w-w_0)^2}{2\sigma^2}\right]} \quad (5.7)$$

Considerando a distribuição contínua dada pela equação (5.7), o somatório que representa a corrente de tunelamento no dispositivo, pode ser reescrita como apresentado na equação (5.8).

$$I_T = \sum_{i=1}^N A_i J_i n_i = \int dw a \cdot J(w) \cdot g(w) \quad (5.8)$$

Onde a representa a área média de cada um dos N canais não percolados do material ativo. A equação (5.8) representa, em aproximação, a corrente elétrica total de tunelamento no dispositivo. Utilizando as equações (5.8) e (5.3) a corrente total de tunelamento pode ser obtida conforme apresentado na equação (5.9).

$$I_T = N \cdot a \int_{w_{\min}}^{\infty} \frac{aV^2}{\Phi_B w^2} e^{\left(\frac{-\beta\Phi_B^{3/2} w}{V}\right)} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left[\frac{-(w-w_0)^2}{2\sigma^2}\right]} dw \quad (5.9)$$

A partir da equação (5.9) é possível então determinar a corrente de tunelamento que flui no dispositivo.

Considerando, então, a corrente de condução pelos canais percolados, haverá uma parcela em área da camada ativa por onde ocorre apenas transporte pela matriz

condutora. Considerando A como a área total da camada ativa do dispositivo, em uma fração k desta área ocorre apenas corrente de condução na fase percolada. Assim pode-se estabelecer a área, A' , da região percolada como apresentado na equação (5.10).

$$A' = Ak \quad (5.10)$$

Portanto, a fração em área relacionada aos canais não percolados, A'' , onde a corrente elétrica é limitada pela injeção por tunelamento, pode ser determinada conforme apresentado na equação (5.11).

$$A'' = A(1 - k) = N \cdot a \quad (5.11)$$

Substituindo o produto apresentado na equação (5.11) na equação (5.9) obtém-se a corrente total nos canais não percolado como se apresenta na equação (5.12), em termos da área superficial do dispositivo e não mais em termos da área média dos canais não percolados.

$$I_{Tunel} = A(1 - k) \int_{w_{min}}^{\infty} \frac{\alpha V^2}{\Phi_B w^2} e^{\left(\frac{-\beta \Phi_B^{3/2} w}{V}\right)} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left[\frac{-(w-w_0)^2}{2\sigma^2}\right]} dw \quad (5.12)$$

Considerando que os caminhos percolados apresentam condutividade σ , independente da tensão de excitação, pode-se determinar a corrente elétrica total na fase percolada do material como apresentado na equação (5.13).

$$I_{Perc} = \frac{A \cdot k}{L} \sigma \cdot V \quad (5.13)$$

Onde a condutividade elétrica da matriz condutora apresenta dependência com a temperatura [34], sendo bem representada pelo modelo VRH-3D, que foi apresentado na seção 2.3.

Como o transporte de portadores na fase percolada e na fase não percolada do material ocorrem paralelamente, a corrente total que flui no dispositivo, equação (5.14), será dada pela soma das duas contribuições.

$$I(V) = \frac{VAk}{L} \sigma + A(1 - k) \int_{w_{\min}}^{\infty} \frac{aV^2}{\Phi_B w^2} e^{\left(\frac{-\beta \Phi_B^{3/2} w}{V}\right)} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left[\frac{-(w-w_0)^2}{2\sigma^2}\right]} dw \quad (5.14)$$

Contudo, apenas os portadores de carga conduzidos nos canais não percolados são responsáveis pela geração de luz no compósito eletroluminescente, uma vez que a excitação do centro ativador composto pelo manganês do $Zn_2SiO_4:Mn$ ocorre através de impactos com portadores eletrônicos injetados no material inorgânico. Neste processo de eletroluminescência, onde a excitação ocorre por colisão com portadores eletrônicos, a luminância do material é proporcional à corrente elétrica. Sendo assim, é razoável considerar que a luminância do dispositivo será proporcional à corrente de tunelamento, assim podendo ser representada pela equação (5.15).

$$L(V) = \gamma A(1 - k) \int_{w_{\min}}^{\infty} \frac{aV^2}{\Phi_B w^2} e^{\left(\frac{-\beta \Phi_B^{3/2} w}{V}\right)} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left[\frac{-(w-w_0)^2}{2\sigma^2}\right]} dw \quad (5.15)$$

Onde a constante γ representa a eficácia luminosa do material eletroluminescente inorgânico, com dimensão $cd.(A.m^2)^{-1}$.

5.4.2 Simulações Numéricas

Utilizando a equação (5.14), foram realizadas algumas simulações numéricas, para comparar o modelo fenomenológico com as propriedades eletro-ópticas dos dispositivos ELs produzidos. Os valores dos parâmetros que foram fixados durante as diversas simulações estão apresentados na tabela 4.

Parâmetros	Valores
ϕ_B	3 eV
A	100 mm ²
L	160 μm
w_o	0,69 μm
k	0,017
$\sigma(\text{distribuição})$	0,5
$\sigma(\text{condutividade})$	$5 \cdot 10^{-5}$ S/cm

Tabela 4-Parâmetros utilizados para simulação

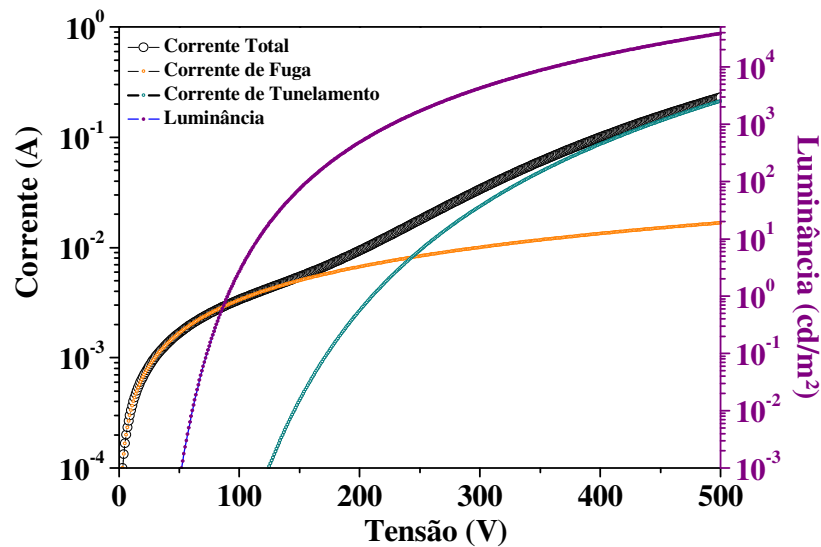


Figura 21-Simulação numérica representando os comportamentos das curvas I x V e L x V

A Figura 21 apresenta as simulações numéricas realizadas onde todos os parâmetros foram fixados com valores apresentados na tabela 4. Nela verifica-se a corrente total que flui no dispositivo, a contribuição da fase percolada, a contribuição da fase não percolada e a luminância do dispositivo. É possível identificar com clareza que para regimes de baixas tensões a corrente na fase percolada é predominante, enquanto que para altas tensões a corrente na fase não percolada apresenta-se como predominante, sendo que a eletroluminescência ocorre apenas em regimes de tensões com correntes significativas nos canais não percolados.

Por fim, foram efetuadas simulações dos dados experimentais obtidos dos dispositivos produzidos com (definir o compósito e espessura da camada ativa apenas).

Os parâmetros utilizados para a simulação estão apresentados na tabela 5 e são correspondentes a dados obtidos da literatura e das características dos dispositivos.

<i>Parâmetros</i>	<i>Dispositivo com grão de tamanho médio 0,69μm</i>
ϕ_B	3 eV
A	100 mm ²
L	150 μ m
w_o	0,69 μ m
k	0,005
$\sigma(\text{distribuição})$	0,5
$\sigma(\text{condutividade})$	$6 \cdot 10^{-5}$ S/cm
γ	$1,8 \cdot 10^5 \text{cd}(\text{Am}^2)^{-1}$

Tabela 5-Parâmetros utilizados para integração.

A Figura 22 apresenta as simulações teóricas juntamente com os dados experimentais obtidos, utilizando os parâmetros dados pela tabela 5. Verificou-se que o modelo teórico proposto, dado pelas equações (5.15) e (5.16), proporcionam uma simulação satisfatória dos dados experimentais.

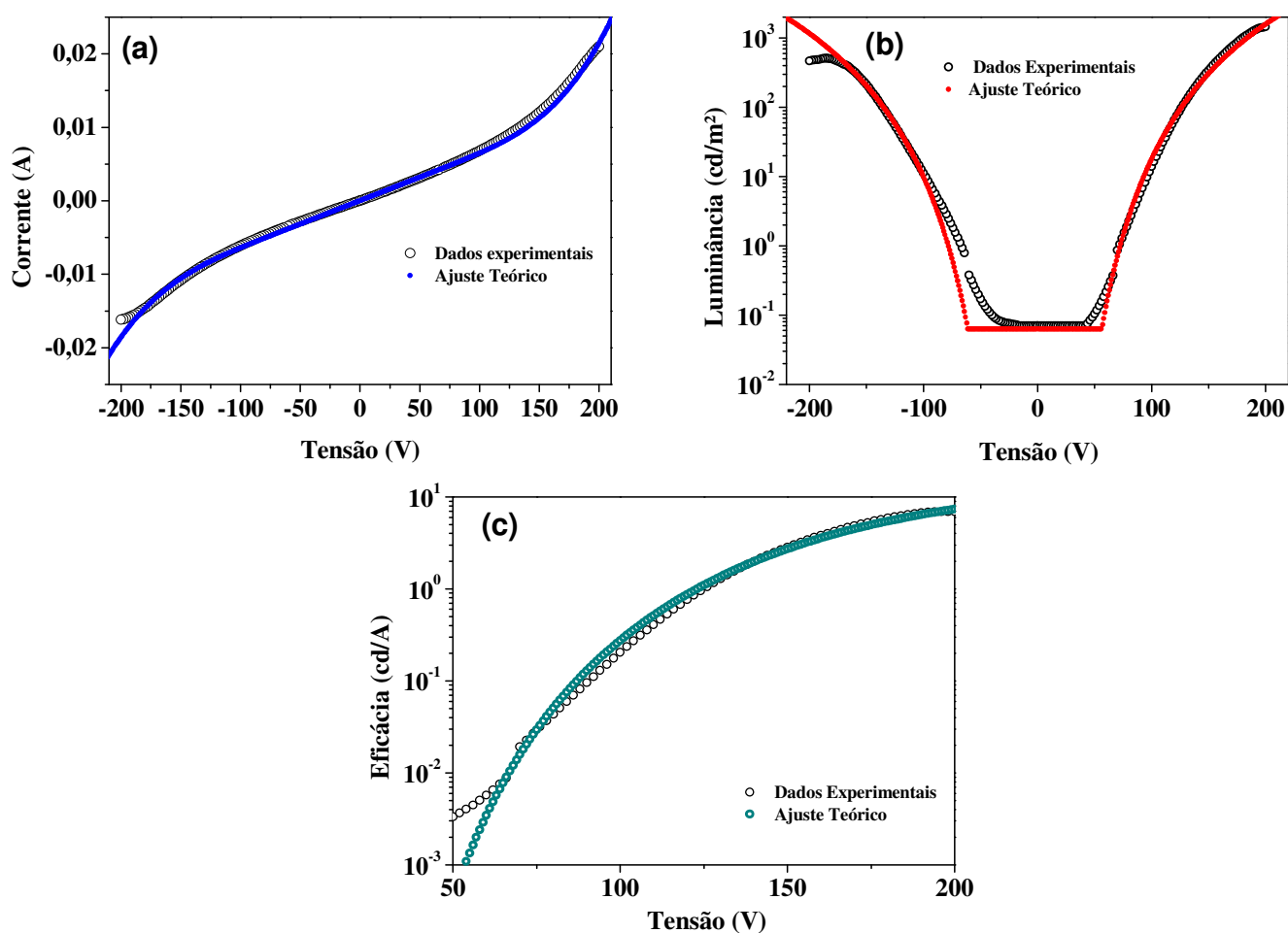


Figura 22- Ajuste teórico em um dispositivo produzido com proporção (9,8/0,2/90) (a) curva I x V (b) curva L x V (c) curva η x V

6 Conclusão

Foram produzidos e caracterizados dispositivos eletroluminescentes com os compósitos GPTMS, PEDOT:PSS e $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ por rota líquida.

Dos resultados apresentados na seção 5.1 do presente trabalho foi possível estabelecer uma faixa ótima de proporção em massa entre os materiais que compõe a camada ativa dos dispositivos ELs, sendo elas (9,5/0,5/90%-wt) e (9,8/0,2/90%-wt) (GPTMS/PEDOT:PSS/ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$). Os dispositivos preparados com estes compósitos apresentaram condutância da ordem de 10^{-4} a $10^{-5}\Omega^{-1}$. Adicionalmente, foi verificado em experimento onde a espessura da camada ativa do dispositivo foi variada que este mesmo intervalo de condutâncias é exigido para que os dispositivos apresentem um bom desempenho.

Estes resultados indicam que em compósitos que possuem maior concentração de PEDOT:PSS (fase condutora) ou menores concentrações de silicato eletroluminescente (fase isolante) ocorre a formação de “caminhos” onde a fase condutora do compósito encontra-se percolada do eletrodo de ouro até o eletrodo de ITO, formando “curtos-circuitos” no dispositivo. Foi verificado que este mesmo efeito pode ocorrer quando são produzidos dispositivos com camada ativa pouco espessa. Nestes casos, a camada ativa do dispositivo apresenta-se excessivamente condutora e ocorre pouca passagem de corrente pelas partículas inorgânicas eletroluminescentes. Como consequência, há uma baixa eficácia na conversão de corrente elétrica em luz. Este resultado indica que para ocorrer eletroluminescência a corrente elétrica que flui pelo dispositivo deve ser conduzida pela matriz condutora, contudo o fluxo destes portadores de carga deve ser limitado pela injeção de cargas nas partículas inorgânicas em seu caminho.

Por outro lado, foi verificada uma baixa eficácia luminosa em dispositivos produzidos com compósito contendo grande concentração de material isolante ou com camada ativa muito espessa. Além disso, foi verificado que a tensão de operação dos dispositivos possui uma relação de proporcionalidade com a espessura da camada ativa. Estes resultados indicam que os portadores de cargas conduzidos na fase condutora do compósito acumulam-se nas interfaces das camadas isolantes formadas pelas partículas inorgânicas, promovendo um intenso campo elétrico nesta fase do compósito. Este campo elétrico elevado promove a injeção de portadores de cargas da fase condutora para a fase isolante emissora de luz. Por esta razão, em dispositivos com elevada concentração de material inorgânico ou excessivamente espesso, os campos elétricos nas imediações das partículas EL são relativamente baixos para tensões de excitação relativamente altas, resultando em uma baixa injeção de cargas nas partículas emissoras de luz.

A caracterização eletro-óptica dos dispositivos em função da temperatura indicou fraca dependência da corrente elétrica e da eficácia luminosa com a temperatura. Este resultado indica que tanto o transporte de cargas como a eletroluminescência são processos fracamente dependentes da temperatura. Contudo, foi demonstrado em estudo prévio que o transporte de cargas na matriz condutora empregada para a produção dos compósitos apresenta dependência com a temperatura muito mais intensa que a verificada para o compósito estudado no presente trabalho. Este é mais um indício de que compósitos com grande eficácia luminosa têm o trânsito

de portadores de cargas limitado pela injeção de portadores de cargas na fase inorgânica do material ativo, que se dá por um processo independente da temperatura.

Com base nas evidências experimentais, foi elaborado um modelo fenomenológico considerando tunelamento Fowler-Nordheim, para descrever a injeção de portadores nas partículas eletroluminescentes. Considerou-se também que a corrente que flui no dispositivo possui duas contribuições, dada por correntes através dos canais percolados e correntes de tunelamento nos canais não percolados, onde apenas as correntes elétricas nos canais não percolados promovem a emissão de luz. Foram realizadas algumas simulações numéricas, que demonstraram uma boa correspondência entre o modelo proposto e os resultados experimentais.

7 REFERÊNCIAS

1. DESTRIAU, M. M. G.; PERRIN, M. J..Electroluminescence. – Luminescencedansleschampsselectriquesetphenomeneselectroniquesdanslessemi-conducteurs. Comptes Rendusdes Seances de L`academie dès Sciences, v. 208, p. 36-37, 1939.
2. DESTRIAU, M. M. G.; LOUDETTE, G. Phosphorescence. – Influence Du champelctriquesurla forme des bandes d`emission em electroluminescence. Comptes Rendus dès Seances de L`academie dès Sciences, v. 208, n. 20, p. 5169-1571, 1939.
3. PIREAUX, J.; CAUDANO, R. X-ray photoemission study of core-electron relaxation energies and valence-band formation of linear alkenes .2. solid-phase measurements. Physical Review B, v.15, p. 2242–2249 , 1977.
4. SU, W.; SCHRIEFER, J.; HEEGER, A. Soliton excitations in polyacetylene. Physical Review B, v.22, n. 4, p. 2099–2110, 1980.
5. MOLAPO, K. M., et al. Electronic of conjugated polymers (I): Polyaniline. International Journal of Electrochemical Science, v. 7, p. 11859-11875, 2012.

6. ARKHIPOV, V. I.; et al. Charge Carrier mobility in doped semiconducting polymers. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 19, p. 3245-3247, 2003.
7. ARKHIPOV, V. I., et. al. Analytic model of Carrier mobility in doped organic semiconductors. *Physical review B*, v. 72, n. 23, p. 235202 1-5 ,2005.
8. LI, M.; LI, Y.; LI, D.; LONG, Y. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in evir on mental assays – A review. *Analytica Chemica Acta*, v. 734, p. 31-44, 2012.
9. HUANG, D. C. abd J.; BRADLEY, D.; CAMPBELL, A. High performance, flexible polymer light-emitting diodes (PLEDs) with gravure contact printed hole injection and light emitting layers. *Organic Electronics*, v.11, n. , p. 1088–1095, 2010.
10. SONDERGAARD, R. R.; HOSEL, M.; KREBS, F. C. Roll-to-roll fabrication of large área functional organic materials, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. V. 51, p. 1634, 2013.
11. ID Tech Ex Homepage, Disponível em <<http://www.idtechex.com/research/reports/printedorganic-and-flexible-electronics-forecasts-players-and-opportunities-2013-2023-000350.asp>> acesso em: Agosto de 2016.
12. BURROUGHES, J.; JONES, C.; FRIEND, R. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. *Nature*, v.335, n. 8, p. 137–141, 1988.
13. ARKHIPOV, V. Charge injection into light-emitting diodes: theory and experiment. *Journal of Applied Physics*, v.24, n. 2, p. 848–856, 1998.
14. AYDOGAN, S.; SAGLAM, M; TURUT, A. The temperature dependence of current voltage characteristics of the Au/Polypyrrole/p-Si/Al hetero junctions. *Journal of Condensated Matter*, v. 18, p. 2665-2676, 2006.

15. ASSADI, A.; SVENSSON, C.; WILLANDER, M.; INGANAS, O. Properties of the planar poly(3octylthiophene)/aluminium Schottky barrier diode. *Journal of AppliedPhysics*. V. 72, p. 2900-2906, 1992.
16. GUPTA, R. K.; SINGH, R. A. Junction properties of Schottky diodes based on composite organic semiconductors: polyaniline-polystyrene system. *Journal of Polymer Research*, v. 11, p. 269-273, 2004.
17. GOZZI, G. Fabricação e caracterização de dispositivos poliméricos emissores de luz com camada ativa de poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV). 2008. 113p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos. 2008.
18. PARKER, I. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diode. *JournalofAppliedPhysics*, v.75, n. 3, p. 1656–1665, 1994.
19. KIM, Y.; PARK, H.; KIM, J. Enhanced quantum efficiency in polymer electroluminescence devices by inserting a tunneling barrier formed by Langmuir-Blodgett films. *Applied Physics Letter*, v.5, p. 5999–6001, 1996.
20. KULKARNI, A. et al. Electron transport materials for organic light-emitting diodes. *Chemistry Materials*, v.16, n. 23, p. 4556–4573, 2004.
21. CHINAGLIA, D. L. et al. Fabrication of Novel Light-Emitting Devices Base don Green Phosphor/Conductive-Polymer Composites. *Philosophical Magazine Letters*, v. 87, issue 6, p. 403 – 408, 2007.
22. GOZZI, G.; CHINAGLIA, D. L.; T.F. Schmidt ; OLIVEIRA JR, O. N. .Charge Injection in an LED with a Hybrid Composite as the Emissive Layer. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems*, v. C 31, p. 969-974, 2011.
23. COLUCCI, R. Desenvolvimento de um compósito contendo polímero condutor (PEDOT:PSS) e material ORMOSIL (GPTMS) com aplicação na fabricação de

- dispositivos eletroluminescentes. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Rio Claro. p. 32-34, 2016.
24. GOZZI, G.; CHINAGLIA, D. L. ; T.F. Schmidt ; WALMSLEY, L. ; C.J.L. Constantino ; JOB, A. E.; SANTOS, L. F.; OLIVEIRA JR, O. N. .Electric Characterization of a Hybrid Composite Based on POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn Using Impedance Spectroscopy. Journal of Physics. D, Applied Physics, v. 39, p. 3888-3894, 2006
25. DYRE J C 1988 J. Appl. Phys. 64 2456–68
26. LEPIENSKI C M, Faria R M and Leal Ferreira G F 1997 Appl. Phys. Lett. 70 1906–8
27. J. J. EBELMEN, ANN. CHIM. PHYS., vol. 57, p. 331, 1846.
28. T. GRAHAM, JOURNAL OF CHEM. Soc., vol. 17, pp. 318-327, 1864.
29. C. SANCHEZ, J. LIVAGE, "Sol-Gel Chemistry," Journal of Non-crystalline Solids, vol. 145, pp. 11-19, 1992.
30. MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. 2. ed. Oxford: [s.n.], 1971.
31. VOJE, A. Non-Ohmic Variable Range Hopping in Lightly Doped Semiconductors. Dissertação(Mestrado) - Faculty of Mathematics and Natural Sciences University of Oslo. Oslo, p. 94. 2009.
32. NARDES, A. M. . On the conductivity of PEDOT:PSS thin films. Technische Universiteit Eindhoven. Eindhoven, p. 132. 2007. Tese desenvolvida no Departamento de engenharia de sistemas eletrônicos e na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

33. RAMPONI, T.C, Propriedades Térmicas de Géis e Xerogéis Híbridos de Sílica/Orgânico à base de GPTS-TEOS com diferentes concentrações de GPTS ,2013, p. 10, Trabalho de conclusão de curso. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro.
34. K.C.KAO, W. HWANG, Electrical Transport in Solids. Pg 107, Vol. 14. University of Monitoba, Canada. 1979.
35. FORBES R. G, DEANE H. B. J, Reformulation of the standard theory of Fowler-Nordheim tunnelling and cold field electron emission, Pg 2910-2911. Advanced Technology Institute. 2007.
36. [HTTP://CLEVIOS.COM/EN/CONDUCTIVEPOLYMERS/PEDOT-PSSCONDUCTIVEPOLYMERS.ASPX](http://CLEVIOS.COM/EN/CONDUCTIVEPOLYMERS/PEDOT-PSSCONDUCTIVEPOLYMERS.ASPX). Acesso em: junho 2016.
37. AIROLDI, C; FARIAS, R, Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel, v. 27. p. 85, 2003.
38. KAZAN, B. Luminescent materials for displays:comments on evolution and present status. Displays, v. 6, n. 2, p. 85-94, Abril 1985. ISSN 0141-9382.
39. YOON, K. H.; KIM, J. H. Optical Properties and Photoluminescent Characteristics of Manganese-doped Zinc Silicate Thin Films. Journal of the Korean Physical Society, v. 58, n. 6, p. 1668-1671, Junho 2011.
40. LUKIC´, S.R. ; PETROVIC´, D.M. ; DRAMICANIN, M.D.; MITRIC´, M. ; ĐACANINA, LJ. Optical and structural properties of Zn₂SiO₄:Mn²⁺ green phosphor nanoparticles obtained by a polymer-assisted sol–gel method. Science Direct, v. 58, p. 655-658, 2008.
41. CHO, T. H.; CHANG, H. J. Preparation and characterizations of Zn₂SiO₄:Mn green phosphors. Ceramics International, v. 29, p. 611–618, 2003.

42. YASODA, B. ; SREEKANTH, R.P ; LAKSHMANA RAO, J. ; GOPAL, N.O. ; XU, C. N. Electron paramagnetic resonance and luminescent properties of Mn²⁺: MgGa₂O₄ phosphor. Journal of Applied Physics, v. 98, 2005.